

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 1 月 6 日 (06.01.2005)

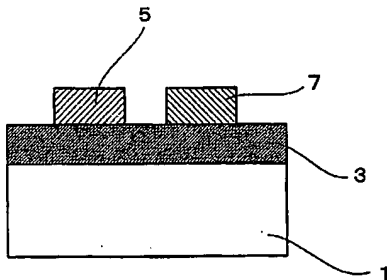
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/001970 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 8/02, 8/12, 8/24 [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009347 (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2004 年 6 月 25 日 (25.06.2004) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 芳片 邦聡 (YOSHIKATA, Kuniaki) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 三上 豪一 (MIKAMI, Koichi) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 坂元 宏年 (SAKAMOTO, Hirotsoshi) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-182618 2003 年 6 月 26 日 (26.06.2003) JP
特願2003-271191 2003 年 7 月 4 日 (04.07.2003) JP
特願2003-278485 2003 年 7 月 23 日 (23.07.2003) JP
特願2004-071596 2004 年 3 月 12 日 (12.03.2004) JP
- (74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Elji et al.); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, [続葉有]

(54) Title: SOLID OXIDE FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体酸化物形燃料電池



(57) Abstract: A solid oxide fuel cell is disclosed which has improved problems such as vulnerability and high cost conventional planar/tubular solid oxide fuel cells involved. The solid oxide fuel cell is a membrane-free solid oxide fuel cell to which a mixture gas of a fuel gas and an oxidant gas is supplied for generation of electricity, and comprises a substrate (1), an electrolyte (3) which is arranged on one surface of the substrate (1), and at least one electrode body (E) which is composed of a fuel electrode (5) and an air electrode (7) arranged on the same surface of the electrolyte (3) at a certain distance from each other.

(57) 要約:

本発明に係る固体酸化物形燃料電池は、従来の平板型、円筒型固体酸化物形燃料電池の脆弱性、高コストを改善した、燃料ガス及び酸化剤ガスの混合ガスを供給することにより発電が可能な非隔膜式固体酸化物形燃料電池であって、基板 (1) と、この基板 (1) の一方面に配置される電解質 (3) と、この電解質 (3) の同一面上に所定間隔をおいて配置される燃料極 (5) 及び空気極 (7) からなる少なくとも 1 つの電極体 E を備えている。

BEST AVAILABLE COPY



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P04-55	FOR FURTHER ACTION See Form PCT/IPEA/416	
International application No. PCT/JP2004/009347	International filing date (day/month/year) 25.06.2004	Priority date (day/month/year) 26.06.2003
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC		
Applicant DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.		

1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of **4** sheets, including this cover sheet.

3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising:

a. ☐ (sent to the applicant and to the International Bureau) a total of _____ sheets, as follows:

☐ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions).

☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box.

b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) _____, containing a sequence listing and/or tables related thereto, in computer readable form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).

4. This report contains indications relating to the following items:

<input checked="" type="checkbox"/>	Box No. I	Basis of the report
<input type="checkbox"/>	Box No. II	Priority
<input type="checkbox"/>	Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
<input type="checkbox"/>	Box No. IV	Lack of unity of invention
<input checked="" type="checkbox"/>	Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
<input type="checkbox"/>	Box No. VI	Certain documents cited
<input type="checkbox"/>	Box No. VII	Certain defects in the international application
<input type="checkbox"/>	Box No. VIII	Certain observations on the international application

Date of submission of the demand	Date of completion of this report
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/JP2004/009347

Box No. I	Basis of the report
1.	<p>With regard to the language, this report is based on the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is based on translations from the original language into the following language _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of:</p> <p><input type="checkbox"/> international search (Rule 12.3 and 23.1(b))</p> <p><input type="checkbox"/> publication of the international application (Rule 12.4)</p> <p><input type="checkbox"/> international preliminary examination (Rule 55.2 and/or 55.3)</p> <p>2. With regard to the elements of the international application, this report is based on <i>(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report)</i>:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> the international application as originally filed/furnished</p> <p><input type="checkbox"/> the description:</p> <p>pages _____ as originally filed/furnished</p> <p>pages* _____ received by this Authority on _____</p> <p>pages* _____ received by this Authority on _____</p> <p><input type="checkbox"/> the claims:</p> <p>nos. _____ as originally filed/furnished</p> <p>nos.* _____ as amended (together with any statement) under Article 19</p> <p>nos.* _____ received by this Authority on _____</p> <p>nos.* _____ received by this Authority on _____</p> <p><input type="checkbox"/> the drawings:</p> <p>sheets _____ as originally filed/furnished</p> <p>sheets* _____ received by this Authority on _____</p> <p>sheets* _____ received by this Authority on _____</p> <p><input type="checkbox"/> a sequence listing and/or any related table(s) – see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.</p> <p>3. <input type="checkbox"/> The amendments have resulted in the cancellation of:</p> <p><input type="checkbox"/> the description, pages _____</p> <p><input type="checkbox"/> the claims, nos. _____</p> <p><input type="checkbox"/> the drawings, sheets/figs _____</p> <p><input type="checkbox"/> the sequence listing (<i>specify</i>): _____</p> <p><input type="checkbox"/> any table(s) related to sequence listing (<i>specify</i>): _____</p> <p>4. <input type="checkbox"/> This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).</p> <p><input type="checkbox"/> the description, pages _____</p> <p><input type="checkbox"/> the claims, nos. _____</p> <p><input type="checkbox"/> the drawings, sheets/figs _____</p> <p><input type="checkbox"/> the sequence listing (<i>specify</i>): _____</p> <p><input type="checkbox"/> any table(s) related to sequence listing (<i>specify</i>): _____</p> <p>* If item 4 applies, some or all of those sheets may be marked "superseded."</p>

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/JP2004/009347

Box No. V

Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims 1-16	YES
	Claims	NO
Inventive step (IS)	Claims	YES
	Claims 1-16	NO
Industrial applicability (IA)	Claims 1-16	YES
	Claims	NO

2. Citations and explanations (Rule 70.7)

Document 1: JP 8-264195 A (Director General of the Agency of Industrial Science and Technology), 11 October 1996

Document 2: JP 2002-280015 A (The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 27 September 2002

Document 3: JP 2780885 B2 (YKK Corp.), 30 July 1998

Claims 1 to 16

The invention set forth in claims 1 to 16 does not involve an inventive step in the light of documents 1 to 3 cited in the international search report.

Documents 1 and 2 disclose solid oxide fuel cells which are configured from a fuel electrode and an air electrode that have been disposed upon the same surface of an electrolyte material.

Document 3 discloses the technical feature of supporting an electrolyte material and solid oxide fuel cells that comprise a fuel electrode and an air electrode upon both surfaces of a substrate.

It is possible for a person skilled in the art to select an appropriate configuration for supporting the solid oxide fuel cells, and thus it can be considered to

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/JP2004/009347

Box No. V

Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement

have been easy for a person skilled in the art to conceive of configuring so that the solid oxide fuel cells that are supported upon an electrolyte material, which are disclosed in documents 1 and 2, are in turn supported upon a substrate in the light of the technical feature that is disclosed in document 3.

Meanwhile, in the written response the applicant asserts that it would not have been easy for a person skilled in the art to conceive of the inventions that are set forth in the present invention in the light of documents 1 to 3 based on the fact that the electrolyte materials in the inventions that are disclosed in documents 1 and 2 are not thin films, and the fact that the substrate in the invention that is disclosed in document 3 has a hollow section. However, the invention that is set forth in claims 1 to 16 of the present application is not characterized by the feature wherein the electrolyte material is a thin film or the feature wherein the substrate does not have a hollow part; therefore, the abovementioned assertions by the applicant are not applicable.

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.6.2004

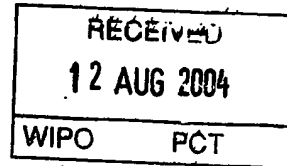
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 3月12日

出願番号
Application Number: 特願2004-071596
[ST. 10/C]: [JP 2004-071596]

出願人
Applicant(s): 大日本印刷株式会社

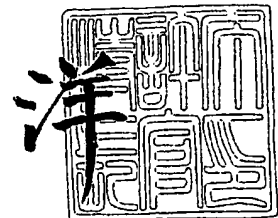


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 912004JP
【提出日】 平成16年 3月12日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 8/02
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
 【氏名】 坂元 宏年
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
 【氏名】 芳片 邦聡
【特許出願人】
 【識別番号】 000002897
 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100065215
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三枝 英二
 【電話番号】 06-6203-0941
【選任した代理人】
 【識別番号】 100094101
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 館 泰光
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114616
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 眞下 晋一
【選任した代理人】
 【識別番号】 100124028
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 松本 公雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100124039
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 立花 顕治
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001616
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0400927

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

電解質、燃料極、及び空気極を有する単電池セルを備えた固体酸化物形燃料電池であつて、

前記各単電池セルを支持する基板を備えており、

前記各単電池セルにおいて、前記電解質は前記基板に形成された凹部に配置されるときとも前記燃料極及び空気極は前記各電解質上に所定間隔をおいて配置されている、固体酸化物形燃料電池。

【請求項 2】

電解質、燃料極、及び空気極を有する単電池セルを複数備えた固体酸化物形燃料電池であつて、

前記各単電池セルを支持する基板を備えており、

前記各単電池セルにおいて、前記電解質は前記基板に形成された複数の凹部にそれぞれ配置されるときとも前記燃料極及び空気極は前記各電解質上に所定間隔をおいて配置されている、固体酸化物形燃料電池。

【請求項 3】

前記単電池セルを接続するインターコネクタをさらに備えている、請求項 2 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 4】

前記基板の両面には、凹部がそれぞれ形成されており、

前記各単電池セルにおいて、前記電解質は前記基板両面の凹部にそれぞれ配置されるときとも、前記燃料極及び空気極は前記各電解質上に所定間隔をおいて配置されている、請求項 1 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 5】

前記基板の両面には、複数の凹部がそれぞれ形成されており、

前記各単電池セルにおいて、前記電解質は前記基板両面の凹部にそれぞれ配置されるときとも、前記燃料極及び空気極は前記各電解質上に所定間隔をおいて配置されている、請求項 2 または 3 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 6】

前記凹部の深さは、 $5\mu\text{m}$ ～ 5mm である、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 7】

前記各凹部は、帯状に形成されるときとも $10\mu\text{m}$ ～ 10mm の幅を有している、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 8】

前記基板は、セラミックス系材料から構成されている、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の固体酸化物形燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】固体酸化物形燃料電池及びこれに用いる基板

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体電解質を用いた固体酸化物形燃料電池（SOFC）に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、固体酸化物形燃料電池のセルデザインとして、平板型（スタック型）、円筒型（チューブ型）などが提案されている。

【0003】

平板型セルは、板状の電解質の表面及び裏面に燃料極及び空気極をそれぞれ配置したものであり、こうして形成されたセルはセパレーターを介して複数個積層された状態で使用される。セパレーターは各セルに供給される燃料ガスと酸化剤ガスとを完全に分離する役割を果たしており、各セルとセパレーターとの間にはガスシールが施されている（例えば、特許文献1）。しかしながら、この平板型セルでは、セルに対して圧力をかけてガスシールを施すため、セルが振動や熱サイクルなどに対して脆弱であるなどの欠点があり、実用化に大きな課題を有している。

【0004】

一方、円筒型セルは、円筒形の電解質の外周面及び内周面に燃料極及び空気極をそれぞれ配置したものであり、円筒縦縞型、円筒横縞型などが提案されている（例えば、特許文献2）。ところが、円筒型セルは、ガスシール性に優れるという利点を有する一方、平板型セルに比べて構造が複雑であるため、製造プロセスが複雑になり、製造コストが高くなるという欠点がある。

【0005】

さらに、次の問題もある。平板型セル及び円筒型セルのいずれも、性能を向上させるためには電解質を薄膜化することによる内部抵抗の低減が必要となるが、電解質が薄すぎると振動や熱サイクルなどに対して脆弱化してしまい、耐振性や耐久性が低下するという問題があった。

【0006】

このため、上述した平板型、円筒型に代わる燃料電池として、燃料極及び空気極を固体電解質からなる基板の同一面上に配置し、燃料ガスおよび酸化剤ガスの混合ガスを供給することにより発電が可能な非隔膜式固体酸化物形燃料電池が提案されている（例えば、特許文献3）。この燃料電池によれば、燃料ガスと酸化剤ガスとを分離する必要がないため、セパレーター及びガスシールが不要となり、構造及び製造工程の大幅な簡略化を図ることができる。

【特許文献1】特開平5-3045号公報（第1頁、第6図）

【特許文献2】特開平5-94830号公報（第1頁、第1図）

【特許文献3】特開平8-264195号公報（第2-3頁、第1図）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献3に記載の非隔膜式固体酸化物形燃料電池のように、電解質を支持基板として用いる場合、完成品となる前の運搬中や製造時に、強い衝撃による割れや欠損が生じないように、ある程度の厚みが必要とされる。そのため、電池性能に比して必要以上に電解質材料を使用し、材料コストが高くなることがあった。

【0008】

また、次のような問題もあった。この燃料電池では、一対の燃料極と空気極とからなる電極体を電解質上に複数個配置している。そして、隣接する電極体間の燃料極と空気極とをインターコネクタで直列に接続している。ところが、この構造では、隣接する電極体間に電解質が存在しているため、発電時にはこの電解質が酸素イオンの移動する経路となり

得る。そのため、電極体間の電解質と、この電解質を挟む燃料極及び空気極とが燃料電池を構成して発電することになる。この場合、酸素イオンは、空気極から、隣接する電極体の燃料極へも移動可能となるため、起電力が減少する可能性がある。これにより、本来の単電池セルの起電力と、電極体間に形成される電池の起電力とが相殺され、所望の出力特性が得られないという問題がある。

【0009】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、高い耐久性を得ることができ、さらに高い発電出力を得ることができる固形酸化物形燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0010】**

本発明は、電解質、燃料極、及び空気極を有する単電池セルを備えた固体酸化物形燃料電池であって、上記問題を解決するためになされたものであり、前記各単電池セルを支持する基板を備えており、前記各単電池セルにおいて、前記電解質は前記基板に形成された凹部に配置されるとともに、前記燃料極及び空気極は前記電解質上に所定間隔をおいて配置されている。

【0011】

この構成によれば、電解質が基板上に支持されているため、電解質を薄膜化しても強い衝撃、振動、及び熱サイクルに対する高い耐久性を維持することができるとともに、材料コストを低減することが可能となる。

【0012】

また、本発明は、電解質、燃料極、及び空気極を有する単電池セルを複数備えた固体酸化物形燃料電池であって、上記問題を解決するためになされたものであり、前記各単電池セルを支持する基板を備えており、前記各単電池セルにおいて、前記電解質は前記基板に形成された複数の凹部にそれぞれ配置されるとともに、前記燃料極及び空気極は前記電解質上に所定間隔をおいて配置されている。

【0013】

この構成によれば、各単電池セルの電解質が、基板に形成された複数の凹部にそれぞれ配置されているため、各電解質は各凹部間に形成される壁によって仕切られた状態となる。したがって、隣接する単電池セル間においては、電解質が非接触状態となるため、従来例のような隣接する電極間に存在する電解質が酸素イオンの経路となって起電力が減少する可能性を低減することができる。その結果、高い電圧、及び出力を得ることができる。

【0014】

また、基板上にインターコネクタを配置して単電池セルを直列、並列、またはそれらが混在した状態で接続することもできる。但し、インターコネクタ或いは集電体を形成・接続していない構成のものであっても本発明の燃料電池としては使用可能であり、その場合は、本発明の燃料電池をセットする装置等に、インターコネクタや集電体を設けておき、この燃料電池を装置にセットしたときに、各電極の必要箇所にインターコネクタや集電体が接続される構造とすればよい。

【0015】

上記燃料電池においては、複数の単電池セルは、基板の両面にそれぞれ形成することができる。これにより、より多くの単電池セルを基板上に配置できるため、電池をコンパクトにしたまま高い出力を得ることができる。なお、この形態は、基板の一方面及び他方面に単電池セルを1個ずつ形成する場合にも適用可能である。

【0016】

また、上記凹部の深さは、 $5\mu\text{m}$ ～ 5mm であることが好ましい。これは、 $5\mu\text{m}$ よりも小さくなると、電解質を凹部内に配置するのが難しくなるからであり、 5mm より大きくすると凹部に充填する電解質の量が多くなるが、電池性能に寄与するのに必要な量以上となり、かえってコストが高くなるからである。

【0017】

各凹部は、所望の電解質の形状に合わせて種々の形状にすることができるが、例えば帯状に形成することができる。このとき、凹部の幅は $10\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ にすることが好ましい。

【0018】

また、単電池セルを支持する基板は、耐熱性の観点からセラミックス系材料から構成されていることが好ましい。ここで用いられるセラミックス系材料とは、例えばアルミナ系材料、シリカ系材料、ジルコニア系材料、又はチタニア系材料であることが好ましい。

【発明の効果】

【0019】

本発明に係る固体酸化物形燃料電池によれば、高い耐久性及び高い出力を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明に係る固体酸化物形燃料電池の一実施形態について図面を参照しつつ説明する。図1は本実施形態に係る燃料電池の断面図(a)及び平面図(b)である。

【0021】

図1に示すように、この燃料電池は、2個の単電池セルCと、これを支持する基板1とを備えている。単電池セルCは、平面視矩形形状の電解質3と、この電解質3上に配置された帯状の燃料極5及び空気極7とで構成されている。また、基板1の一方面には、2つの平面視矩形形状の凹部11が形成されており、各凹部11には、各単電池セルCの電解質3がそれぞれ充填されている。これにより、各電解質3は、凹部11間の壁12によって仕切られた状態になっている。このとき、各凹部11の深さは、 $5\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ であることが好ましい。これは、 $5\mu\text{m}$ よりも小さくなると、凹部11内からはみ出さないように電解質3を配置するのが難しくなるからであり、 5mm より大きくすると電解質3において電池反応に寄与しない部分が多くなり、コストが高くなるからである。

【0022】

電解質3上面の燃料極5と空気極7とは所定間隔をおいて配置されており、この間隔は、例えば $1\sim 1000\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10\sim 500\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。また、隣接する単電池セルC間の間隔は、つまり凹部11間の壁12の幅は、例えば $10\sim 5000\mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $1000\sim 3000\mu\text{m}$ とすることがさらに好ましい。そして、両単電池セルCは、インターコネクタ9によって直列に接続されている。つまり、一方の単電池セル(左側)の空気極7と他方の単電池セルの燃料極5とがインターコネクタ9によって接続されている。

【0023】

次に、上記のように構成された燃料電池の材質について説明する。基板1は、電解質3との密着性に優れ、且つ、 1500°C 以上の耐熱性に優れた材料で形成されることが好ましい。具体的には、アルミナ系材料、シリカ系材料、ジルコニア系、またはチタン系材料等のセラミックス系材料を好ましく用いることができる。なお、基板1の厚みは、ある程度の耐久性を維持するという観点から、 $100\mu\text{m}$ 以上にすることが好ましい。

【0024】

電解質3の材料としては、固体酸化物形燃料電池の電解質として公知のものを使用することができ、例えば $(\text{Ce}, \text{Sm})\text{O}_3$ 、 $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_3$ 等のセリア系酸化物、 $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_3$ 等のランタン・ガレド系酸化物、スカンジウム安定化ジルコニア (ScSZ) 、イットリウム安定化ジルコニア (YSZ) 等のジルコニア系酸化物などの酸素イオン伝導性セラミックス系材料を用いることができる。

【0025】

燃料極5及び空気極7は、セラミックス粉末材料により形成することができる。このとき用いられる粉末の平均粒径は、好ましくは $10\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $50\text{nm}\sim 50\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $100\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ である。なお、平均粒径は、例えば、JISZ8901にしたがって計測することができる。

【0026】

燃料極5を形成するセラミックス粉末材料としては、例えば、ニッケルと酸素イオン伝導性材料との混合物を用いることができる。このとき用いられる金属は、ニッケルに限定されることなく、コバルトや貴金属（白金、ルテニウム、パラジウム等）の還元性雰囲気中で安定な金属を用いることができる。また、酸素イオン伝導性材料としては、例えば（Ce, Sm） O_3 , （Ce, Gd） O_3 などのセリア系酸化物、（La, Sr）（Ga, Mg） O_3 などのランタンガレド系酸化物、スカンジウム安定化ジルコニア（ScSZ）やイットリア安定化ジルコニア（YSZ）などのジルコニア系酸化物などの酸素イオン伝導性セラミックス材料を挙げることができ、このようなセラミックス材料と、ニッケルとの混合物で燃料極5を形成することが好ましい。なお、酸素イオン伝導性セラミックス材料とニッケルとの混合形態は、物理的な混合形態であってもよいし、ニッケルへの粉末修飾などの形態であってもよい。また、上述したセラミックス材料は、1種を単独で、或いは2種以上を混合して使用することができる。

【0027】

空気極7を形成するセラミックス粉末材料としては、例えば、ペロブスカイト型金属酸化物を使用することができる。具体的には（Sm, Sr） CoO_3 , （La, Sr） MnO_3 , （La, Sr） CoO_3 , （La, Sr）（Fe, Co） O_3 , （La, Sr）（Fe, Co, Ni） O_3 などを挙げることができる。これらセラミックス粉末は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を混合して使用することもできる。

【0028】

また、インターコネクタ9は、Pt, Au, Ag, Ni, Cu, SUS等の導電性を有する金属、或いは金属系材料、又はLa（Cr, Mg） O_3 , （La, Ca） CrO_3 , （La, Sr） CrO_3 などのランタン・クロマイト系等の導電性セラミックス材料によって形成することができ、これらのうちの1種を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

【0029】

上記電解質3、燃料極5、及び空気極7は、上述した材料を主成分として、さらにバインダー、有機溶媒などが適量加えられることにより形成される。電解質3は、焼結後に凹部11の深さと同じか若しくはこれよりも小さい厚さ、例えば $10\mu\text{m}\sim 5000\mu\text{m}$ となるように形成することが好ましい。また、燃料極5及び空気極7の膜厚は焼結後に $1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ となるように形成するが、 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ とすることが好ましい。また、インターコネクタ9も、上述した材料に上記添加物を加えることにより形成される。

【0030】

次に、上述した燃料電池の製造方法の一例を説明する。まず、上述した材料からなる基板を準備する。このとき、基板1としては、射出成形、金型成形等によって凹部11が形成された状態のものを準備してもよいし、上述した材料の板材にサンドブラスト加工、リソグラフィ加工、切削加工等によって凹部を形成することもできる。続いて、上述した電解質3、燃料極5、及び空気極7用の粉末材料を主成分として、これらそれぞれにバインダー、感光性高分子、有機溶媒などを適量加えて混練し、電解質ペースト、燃料極ペースト、空気極ペーストをそれぞれ作成する。各ペーストの粘度は、次に説明するスクリーン印刷法に適合するように $10^3\sim 10^6\text{Pa}\cdot\text{s}$ 程度であることが好ましい。同様に、インターコネクタ用ペーストも、上述した粉末材料にバインダー等の添加物を加えて作成しておく。このペーストの粘度は上述した燃料極ペースト等と同じである。

【0031】

続いて、図2（a）に示すような基板1の凹部11に、スクリーン印刷法によって電解質ペーストを充填した後、所定の時間及び温度で乾燥、焼結を行うことにより、電解質3を形成する。或いは、粉末材料を凹部11に充填してプレスし、押し固めることにより形成する（図2（b））。次に、各電解質3上に、燃料極ペーストをスクリーン印刷法により帯状に塗布した後、所定の時間及び温度で乾燥・焼結し、燃料極5を形成する（図2（c））。これに続いて、各電解質3上に、燃料極5と所定間隔をおいて帯状の空気極ペー

ストをスクリーン印刷法によって塗布し、所定時間及び温度で乾燥・焼結することにより、空気極7を形成する(図2(d))。こうして、基板1上に2個の単電池セルCが形成される。そして、左側の単電池セルCの空気極7と右側の単電池セルCの燃料極5との間にインターコネクタ用ペーストをスクリーン印刷法によって線状に塗布し、所定の時間及び温度で乾燥・焼結して、インターコネクタ9を形成する(図2(e))。以上の工程により、本実施形態に係る燃料電池が完成する。なお、上記ペーストに感光性高分子を使用する場合には、乾燥、露光工程を経た後、焼結する必要がある。

【0032】

上記ように構成された燃料電池は、次のように発電が行われる。まず両単電池セルCが配置された基板1の一方向上に、水素、又はメタン、エタンなどの炭化水素からなる燃料ガスと空気等の酸化剤ガスとの混合ガスを高温の状態(例えば、400~1000℃)で供給する。これにより、各単電池セルCにおける燃料極5と空気極7との間の電解質3の主に表層付近で、酸素イオン伝導が起こり発電が行われる。

【0033】

以上のように本実施形態に係る燃料電池では、各単電池セルCの電解質3が、基板1に形成された各凹部11にそれぞれ配置されているため、各電解質3は各凹部11間に形成される壁12によって仕切られた状態となる。したがって、隣接する単電池セルC間においては、電解質3が非接触状態となるため、従来例のように隣接する電極間に存在する電解質が酸素イオンの経路となって起電力が減少する可能性を低減することができる。その結果、高い出力を得ることができる。

【0034】

ところで、上記説明では、各単電池セルCを直列に接続した例を説明したが、並列に接続することができるのは勿論である。その例を図3に示す。同図に示すように、この燃料電池は、各単電池セルCにおける燃料極5同士及び空気極7同士がインターコネクタ9によって接続されている。このように、電解質3上に複数の単電池セルCを配置したものを基板として準備しておけば、インターコネクタ9の配線を変更するだけで、用途に合わせて単電池セルCを直列或いは並列に接続することができる。

【0035】

また、基板1の一方向だけでなく、他方面にも単電池セルCを形成することもできる。すなわち、図4に示すように、基板1の両面に凹部11を形成しておき、各凹部11に上述した単電池セルCをそれぞれ形成する。各単電池セルCは、上記と同様にインターコネクタ9によって接続することができるが、基板1の各面に形成されている単電池セルCをクタ9によって接続することができる。このように、貫通孔を形成し、この貫通孔を通過するインターコネクタ等の導電材を介して、両面の単電池セルCを接続すればよい。このように、基板1の両面に単電池セルCを形成することで、燃料電池をコンパクトにしたままで、発電出力を増大させることができる。

【0036】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない限りにおいて種々の変更が可能である。例えば、上記実施形態では、複数の単電池セルCを基板1上に配置しているが、これに限定されるものではなく、図5に示すように、基板1の一方向に1つの凹部11を形成し、この凹部11に単電池セルCを配置することで、単電池セルを1つのみ有する燃料電池を構成することもできる。このとき、図6に示すように、基板1の一方向のみならず他方面にも凹部11を形成し、この凹部11に単電池セルCを配置することもできる。

【0037】

また、上記実施形態では、電解質3を凹部11内全体に充填しているが、隣接する電解質3が接触しない限りは、凹部11の深さよりも電解質3の層厚が小さくてもよいし、または大きくてもよい。また、上記実施形態では、各ペーストの塗布にスクリーン印刷法を用いているが、これに限定されるものではなく、ドクターブレード法、スプレーコート法、リソグラフィ法、泳動電着法、ロールコート法、デイスペンサーコート法、CVD、

EVD、スパッタリング法、転写法等の印刷方法等、その他一般的な印刷法を用いることができる。また、印刷後の後工程として、静水圧プレス、油圧プレス、その他の一般的なプレス工程を用いることができる。

【実施例】

【0038】

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0039】

基板材料として厚み5mmのアルミナ基板を使用した。この基板に対し、サンドブラスト加工により深さ2mm、幅2mm、長さ10mmの平面視矩形形状の凹部を2mmの間隔をあけて2つ形成した。電解質材料としてはGDC ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$) 粉末を使用した。また、燃料極材料としてNiO粉末(0.01~1 μm 、平均0.1 μm)、SDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$) 粉末(粒径1~10 μm 、平均5 μm)を重量比で7:3となるように混合した後、セルロース系バインダーを混合し、燃料極ペーストを作製した。燃料極ペーストの粘度はスクリーン印刷に適した $5 \times 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とした。空気極材料としてSSC ($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$) 粉末(0.1~10 μm 、平均3 μm)を使用し、セルロース系バインダーを混合し、空気極ペーストを作製した。空気極ペーストの粘度は、燃料極と同様にスクリーン印刷に適した $5 \times 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とした。

【0040】

次に、上記基板の各凹部にGDC粉末を充填し1600℃で5時間焼結し、電解質を形成した。続いて、燃料極ペーストをスクリーン印刷法によって各電解質上に、幅500 μm 、長さ7mm、塗布厚み50 μm となるように塗布した。そして、130℃で15分間乾燥した後、1450℃で1時間で焼結し、燃料極を形成した。これに続いて、各燃料極と平行に並ぶように、各電解質上に空気極ペーストをスクリーン印刷法によって幅500 μm 、長さ7mm、塗布厚み50 μm となるように塗布した。このとき、燃料極と空気極との間隔は200 μm になるようにした。そして、130℃で15分間乾燥した後、1200℃で1時間焼結し、空気極を形成した。こうして、2つの単電池セルが形成された。

【0041】

次に、この単電池セル間を直列になるようにインターコネクタで接続した。より詳細には、Auを主成分とするペーストにより単電池セル間の隣接する燃料極と空気極とを連結するよう印刷した。その後150℃で20分間乾燥後、900℃にて2時間焼結し、実施例に係る固体酸化物形燃料電池を得た。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】本発明に係る固体酸化物形燃料電池の一実施形態の断面図(a)及び平面図(b)である。

【図2】図1に係る固体酸化物形燃料電池の製造方法の一例を示す図である。

【図3】本発明に係る固体酸化物形燃料電池の他の例を示す平面図である。

【図4】本発明に係る固体酸化物形燃料電池のさらに他の例を示す断面図である。

【図5】本発明に係る固体酸化物形燃料電池のさらに異なる他の例を示す断面図である。

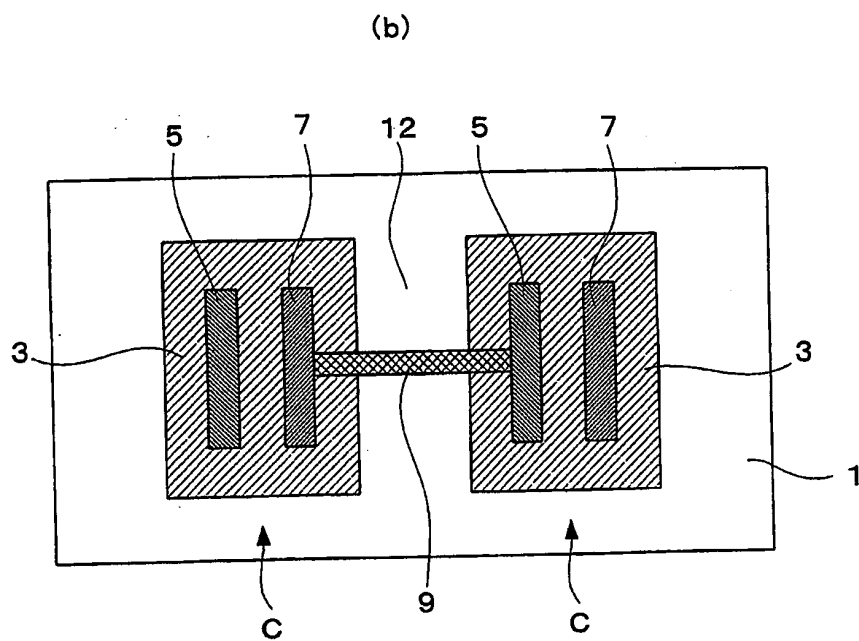
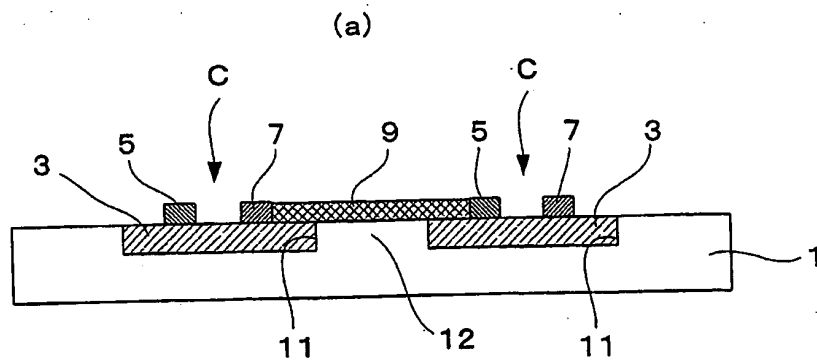
【図6】図5の変形例を示す断面図である。

【符号の説明】

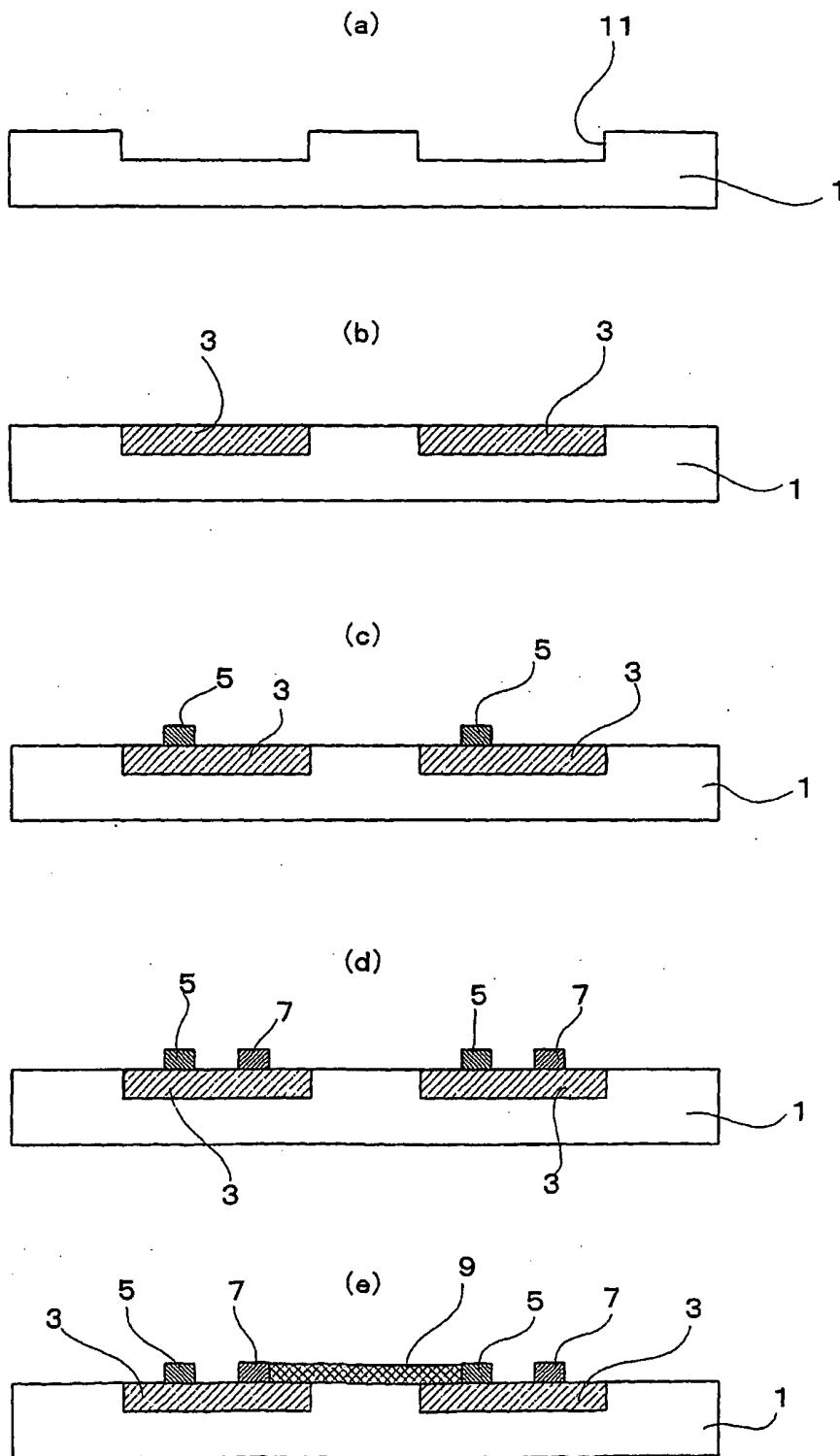
【0043】

- 1 基板
- 11 凹部
- 3 電解質
- 5 燃料極
- 7 空気極
- 9 インターコネクタ

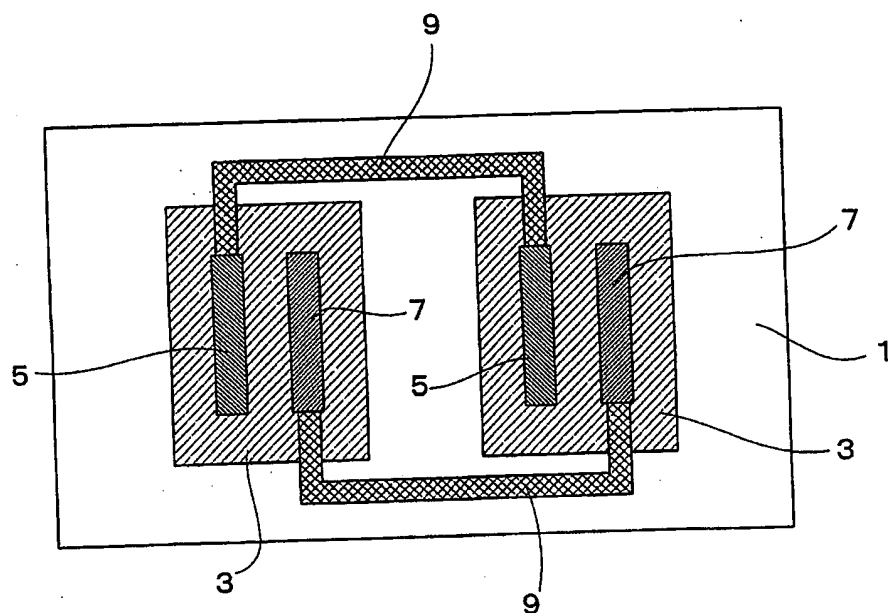
【書類名】 図面
【図 1】



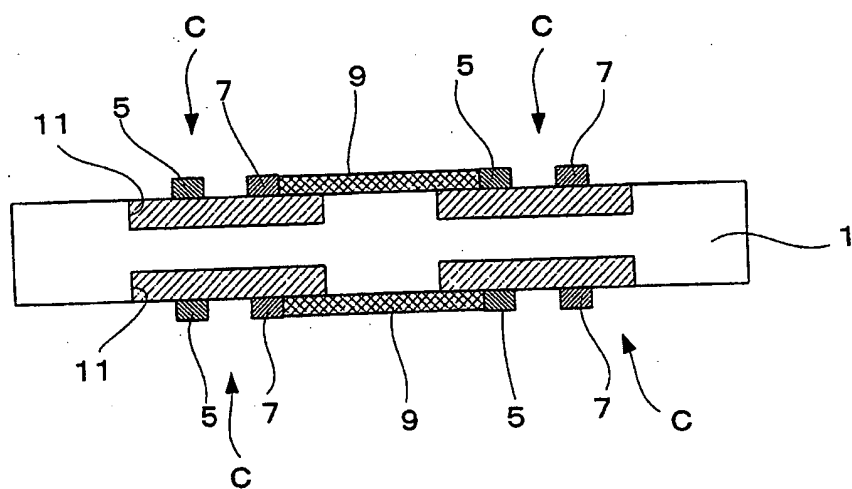
【図 2】



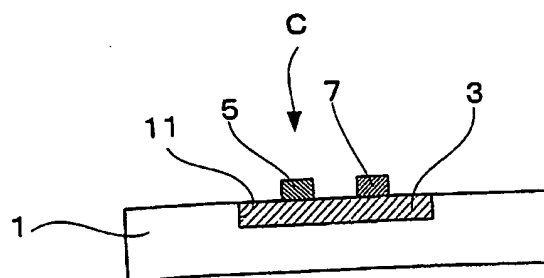
【図 3】



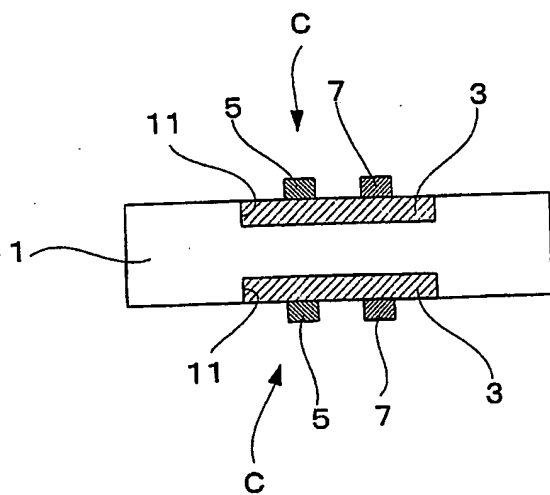
【図 4】



【図 5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い耐久性、発電出力を得ることができる固形酸化物形燃料電池を提供する

。 【解決手段】 電解質 3、燃料極 5、及び空気極 7 を有する単電池セル C を備えた固体酸化物形燃料電池であって、各単電池セル C を支持する基板 1 を備えており、各単電池セル C において、電解質 3 は基板 1 に形成された凹部 11 に配置されるとともに燃料極 5 及び空気極 7 は各電解質 3 上に所定間隔をおいて配置されている。

【選択図】 図 1

特願 2004-071596

出願人履歴情報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名

1990年 8月27日
新規登録
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社

PCT/JP 2004/009347

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25. 6. 2004

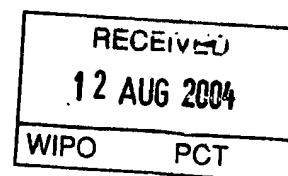
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 2 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 7 8 4 8 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 7 8 4 8 5]

出 願 人 大 日 本 印 刷 株 式 会 社
Applicant(s):

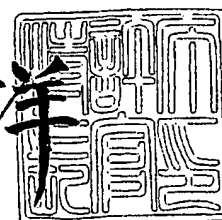


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 6 7 5 7 3

【書類名】 特許願
【整理番号】 4122003JP
【提出日】 平成15年 7月23日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 8/02
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
 【氏名】 芳片 邦聡
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
 【氏名】 三上 豪一
【特許出願人】
 【識別番号】 000002897
 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100065215
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三枝 英二
 【電話番号】 06-6203-0941
【選任した代理人】
 【識別番号】 100094101
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 館 泰光
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114616
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 眞下 晋一
【選任した代理人】
 【識別番号】 100124028
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 松本 公雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100124039
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 立花 顕治
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001616
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

電解質、燃料極、及び空気極を有する単電池セルを複数個備えた固体酸化物形燃料電池であって、

前記複数の単電池セルを支持する基板と、

前記複数の単電池セル間を接続するインターコネクターとを備え、

前記各単電池セルの電解質は、所定間隔をおいて印刷によって前記基板上に形成されており、

前記燃料極及び空気極は前記電解質の同一面上に所定間隔をおいて配置されている固体酸化物形燃料電池。

【請求項 2】

前記複数の単電池セルは、前記基板の両面に配置されている請求項 1 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 3】

前記各電解質の間に配置される絶縁膜をさらに備えている請求項 1 または 2 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 4】

前記基板は、セラミックス系材料から構成されている請求項 1 から 3 のいずれかに記載の固体酸化物形燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】固体酸化物形燃料電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体電解質を用いた固体酸化物形燃料電池（SOFC）に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、固体酸化物形燃料電池のセルデザインとして、平板型（スタック型）、円筒型（チューブ型）などが提案されている。

【0003】

平板型セルは、板状の電解質の表面及び裏面に燃料極及び空気極をそれぞれ配置したものであり、こうして形成されたセルはセパレーターを介して複数個積層された状態で使用される。セパレータは各セルに供給される燃料ガスと空気とを完全に分離する役割を果たしており、各セルとセパレーターとの間にはガスシールが施されている（例えば、特許文献1）。しかしながら、この平板型セルでは、セルに対して圧力をかけてガスシールを施すため、セルが振動や熱サイクルなどに対して脆弱であるなどの欠点があり、実用化に大きな課題を有している。

【0004】

一方、円筒型セルは、円筒形の電解質の外周面及び内周面に燃料極及び空気極をそれぞれ配置したものであり、円筒縦縞型、円筒横縞型などが提案されている（例えば、特許文献2）。ところが、円筒型セルは、ガスシール性に優れるという利点を有する一方、平板型セルに比べて構造が複雑であるため、製造プロセスが複雑になり、製造コストが高くなるという欠点がある。

【0005】

さらに、次の問題もある。平板型セル及び円筒型セルのいずれも、性能を向上させるためには電解質の薄膜化が要求され、電解質材料のオーミックな抵抗の低減が必要となるが、電解質が薄すぎると脆弱化してしまい、耐振性や耐久性が低下するという問題があった。

【0006】

このため、上述した平板型、円筒型に代わる燃料電池として、燃料極及び空気極を固体電解質からなる基板の同一面上に配置し、燃料および空気の混合ガスを供給することにより発電が可能な非隔膜式固体酸化物形燃料電池が提案されている（例えば、特許文献3）。この燃料電池によれば、燃料ガスと空気とを分離する必要がないため、セパレーター及びガスシールが不要となり、構造及び製造工程の大幅な簡略化を図ることができる。

【0007】

また、この非隔膜式固体酸化物形燃料電池では、酸素イオンの伝導が固体電解質の表層付近で起こり、燃料極と空気極とを固体電解質の同一面上に近接して形成するため、平板型や円筒型のように電解質の厚みが電池の性能に直接影響することはない。したがって、電池の性能を維持したまま電解質の厚みを増すことができ、これによって脆弱性を改善することが可能となる。

【特許文献1】特開平5-3045号公報（第1頁、第6図）

【特許文献2】特開平5-94830号公報（第1頁、第1図）

【特許文献3】特開平8-264195号公報（第2-3頁、第1図）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記のように、従来の固体酸化物形燃料電池では、電解質の厚みを増すことで脆弱性を改善している。ところが、電池反応に寄与するのは主として電解質の表層付近であることから、このように電解質の厚みを増したとしても電池としての性能が向上するわけではなく、電解質の厚みを増すことでかえって製造コストが高くなるという問題がある。

【0009】

また、次のような問題もある。特許文献3の燃料電池では、一对の燃料極と空気極とを単電池セルと考えて、複数の単電池セルを電解質上に配置している。そして隣接する単電池セル間の燃料極と空気極とをインターコネクターで接続している。ところが、この構造では、隣接する単電池セル間に電解質が存在しているため、発電時にはこの電解質が酸素イオンの移動する経路となり得る。そのため、単電池セル間の電解質と、この電解質を挟む燃料極及び空気極とが燃料電池を構成して発電することになる。この場合、酸素イオンは、隣接する単電池セルの空気極から燃料極へと移動するため、この部分において本来の単電池セルとは逆向きの電界が発生することになる。これにより、本来の単電池セルの起電力と、単電池セル間に形成される電池の起電力とが打ち消し合うため、燃料電池全体の起電力が下がり、電池性能が低下するという問題があった。

【0010】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、脆弱性を改善できるとともに、低コスト化を図ることができ、しかも高い発電出力を得ることができる固形酸化物形燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、電解質、燃料極、及び空気極を有する単電池セルを複数個備えた固体酸化物形燃料電池であって、上記目的を達成するためになされたものであり、前記複数の単電池セルを支持する基板と、前記複数の単電池セル間を接続するインターコネクターとを備え、前記各単電池セルの電解質は、所定間隔をおいて印刷によって前記基板上に形成されており、前記燃料極及び空気極は前記電解質の同一面上に所定間隔をおいて配置されている。

【0012】

この構成によれば、電解質が基板によって支持されているため、印刷によって薄膜の電解質を形成しても振動や熱サイクルに対する高い耐久性を維持することができる。特に、このタイプの燃料電池では、電池反応に寄与する部分が電解質の表層付近のみであり、その他の部分は電池反応に寄与していないそのため、電解質を薄膜化しても電池性能にはほとんど影響を与えることはなく、薄膜化によってコストを低減することができる。

【0013】

さらに、この燃料電池では、各単電池セルの電解質が所定間隔をおいて配置されているため、次のような効果も得ることができる。すなわち、上記燃料電池では、各単電池セルが分離して配置され、インターコネクターによって接続されている。したがって、従来例のように単電池セル間に電解質が存在しないため、酸素イオンの経路を断つことができ、単電池セル間に燃料電池が形成されるのを防止することができる。その結果、燃料電池の起電力が低下するのを防止することができ、高い発電出力を得ることができる。

【0014】

上記のような構成の単電池セルは、基板の一方面のみに配置することもできるが、基板の両面に配置することもできる。こうすることで、一枚の基板に多数の単電池セルを形成することができ、燃料電池をコンパクトにしたままで、高い発電出力を得ることができる。

【0015】

また、上記燃料電池は、前記各電解質の間に配置される絶縁膜をさらに備えていることが好ましい。このようにすると、前記電解質間が絶縁されるため、従来例のように単電池セル間に燃料電池が形成されるのをより確実に防止することができ、その結果、高い発電出力を得ることができる。

【0016】

また、基板は、耐熱性の観点から、セラミックス系材料で構成することが好ましい。

【発明の効果】

【0017】

本発明の燃料電池によれば、脆弱性を改善できるとともに、低コスト化を図ることができ、しかも高い発電出力を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明に係る固体酸化物形燃料電池の一実施形態について図面を参照しつつ説明する。図1は本実施形態に係る燃料電池の一部断面図であり、図2はこの燃料電池の概略平面図である。

【0019】

図1及び図2に示すように、この燃料電池は、シート状の基板1と、その一方面上に配置された複数の単電池セルC（ここでは、2個を表示C₁、C₂）とを備えており、各単電池セルCはインターコネクター9によって直列に接続されている。

【0020】

各単電池セルCは、基板1の一方面上に配置される矩形状の電解質3と、この電解質3の同一面上に配置される一対の燃料極5及び空気極7と備えている。各単電池セルCの電解質3は、隣接する単電池セルCの電解質3と所定間隔をおいて隙間Sを形成するように配置されており、その間隔は例えば10～5000 μ mとすることが好ましく、10～500 μ mとすることがさらに好ましい。また、各電解質3上の燃料極5及び空気極7は帯状に形成され、所定間隔をおいて配置されている。このとき、燃料極5と空気極7との間隔Lは、例えば10～5000 μ mとすることが好ましく、10～500 μ mとすることがさらに好ましい。また、図2に示すように、この燃料電池において両端に配置された電極、つまり一方の単電池セルC₁の燃料極5、及び他方の単電池セルC₂の空気極7には電流を取り出すための集電部8がそれぞれ形成されている。

【0021】

インターコネクター9は、上述のように隣接する単電池セルC間を接続しており、具体的には一方の単電池セルC₁の空気極7と他方の単電池セルC₂の燃料極5とを接続している。このとき、インターコネクター9は、電解質5上に形成されるとともに、隣接する単電池セルCの間では基板1上に配置され隙間Sを横断するように形成される。

【0022】

基板1は、電解質3との密着性に優れ、且つ、100℃以上の耐熱性に優れた材料で形成されることが好ましい。具体的には、SUS、或いはアルミナ系材料、シリカ系材料、チタン系材料等のセラミックス系材料を好ましく用いることができる。なお、基板1の厚みは、耐久性の観点から50 μ m以上にすることが好ましい。

【0023】

電解質3は、後述するようにスクリーン印刷によって基板1上に形成される。電解質3の材料としては、固体酸化物形燃料電池の電解質として公知のものを使用することができ、例えば(Ce, Sm)O₃、(Ce, Gd)O₃、(La, Sr)(Ga, Mg)O₃、スカンジウム安定化ジルコニア(ScSZ)、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)などの酸素イオン伝導性セラミックス系材料を用いることができる。

【0024】

燃料極5及び空気極7は、セラミックス粉末材料により形成することができる。このとき用いられる粉末の粒径は、通常10nm～100 μ mであり、好ましくは100nm～10 μ mである。

【0025】

燃料極5を形成するセラミックス粉末材料としては、例えば、ニッケルと酸素イオン伝導性材料との混合物を用いることができる。このとき用いられる酸素イオン伝導性材料としては、例えば(Ce, Sm)O₃、(Ce, Gd)O₃などのセリア系、(La, Sr)(Ga, Mg)O₃などのランタン・ガレード系、スカンジウム安定化ジルコニア(ScSZ)やイットリア安定化ジルコニア(YSZ)などのジルコニア系などの酸素イオン伝導性セラミックス材料を挙げることができ、このようなセラミックス材料と、ニッケルとの混合物で燃料極5を形成することが好ましい。このうち、ニッケル-セリア系酸化物の

サーメットで燃料極 5 を形成することが特に好ましい。なお、酸素イオン伝導性セラミックス材料とニッケルとの混合形態は、物理的な混合形態であってもよいし、ニッケルへの粉末修飾などの形態であってもよい。また、上述したセラミックス材料は、1 種を単独で、或いは 2 種以上を混合して使用することができる。

【0026】

空気極 7 を形成するセラミックス粉末材料としては、例えば、ペロブスカイト型金属酸化物を使用することができる。具体的には $(\text{Sm}, \text{Sr})\text{CoO}_3$, $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$, $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$, $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_3$, $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ などを挙げることができ、好ましくは $(\text{Sm}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ である。これらセラミックス粉末は、1 種を単独で使用することもできるし、2 種以上を混合して使用することもできる。

【0027】

また、インターコネクター 9 は、Pt, Au, Ni, Ag, Cu, SUS, 又は $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mg})\text{O}_3$, $(\text{La}, \text{Ca})\text{CrO}_3$, $(\text{La}, \text{Sr})\text{CrO}_3$ などのランタン系材料によって形成することができ、これらのうちの 1 種を単独で使用してもよいし、2 種以上を混合して使用してもよい。

【0028】

上記電解質 3、燃料極 5、及び空気極 7 は、上述した材料を主成分として、さらにワニス、感光性高分子、有機溶媒などが適量加えられることにより形成される。そして、これら空気極 3、燃料極 5、及び電解質 7 の膜厚は焼結後に $1\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ となるように形成するが、 $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ とすることが好ましい。また、インターコネクター 9 も、上述した材料に上記添加物を加えることにより形成される。

【0029】

上記のように構成された燃料電池は、次のように発電が行われる。まず、単電池セル C が形成された基板 1 の一面上に、メタンやエタンなどの炭化水素からなる燃料ガスと空気との混合ガスを高温の状態（例えば、 $400 \sim 1000^\circ\text{C}$ ）で供給する。これにより、燃料極 5 と空気極 7 との間の電解質 3 の表層付近で、イオン伝導が起こって発電が行われる。

【0030】

このように本実施形態に係る燃料電池では、基板 1 によって電解質 3 が支持されているため、電解質 3 を薄膜化しても振動や熱サイクルに対する高い耐久性を維持することができる。特に、上記のようなタイプの燃料電池では、電解質 3 の表層付近以外の部分が電池反応に寄与していないことから、印刷によって薄膜の電解質 3 を形成しても性能にはほとんど影響はない。したがって、薄膜化によってコストの低減という効果を得ることができる。

【0031】

また、複数の単電池セル C 間を上記のようにインターコネクター 9 で直列に接続することで、多電池セルとすることができ、これによって高電圧の取り出しが可能となる。

【0032】

さらに、本実施形態の燃料電池では、各単電池セルの電解質が所定間隔をおいて配置されているため、次のような効果がある。すなわち、上記燃料電池では、各単電池セルが隙間を介して分離して配置され、インターコネクターによって接続されている。したがって、従来例のように単電池セル間に電解質が存在しないため、酸素イオンが単電池セル間で移動するのを防止することができ、単電池セル間に燃料電池が形成されるのを防止することができる。その結果、燃料電池の起電力が低下するのを防止することができ、高い発電出力を得ることができる。

【0033】

次に、上述した燃料電池の製造方法の一例を、図 3 を参照しつつ説明する。まず、上述した電解質 3、燃料極 5、及び空気極 7 用の粉末材料を主成分として、これらそれぞれにワニス、感光性高分子、有機溶媒などを適量加えて混練し、電解質ペースト、燃料極ペー

スト、空気極ペーストをそれぞれ作成する。各ペーストの粘度は、次に説明するスクリーン印刷法に適合するように $10^3 \sim 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度であることが好ましい。同様に、インターコネクター用ペーストも、上述した粉末材料にワニス等の添加物を加えて作成しておく。このペーストの粘度は上述したものと同一である。

【0034】

次に、スクリーン印刷法によって基板 1 上の複数の位置に電解質ペーストを塗布した後、所定の時間及び温度で乾燥を行うことにより、所定間隔 S をおいて配置された複数の矩形状の電解質 3 を形成する（図 3 (a)）。続いて、燃料極ペーストをスクリーン印刷法により各電解質 3 上に帯状に塗布した後、所定の時間及び温度で乾燥・焼結し、燃料極 5 を形成する（図 3 (b)）。これに続いて、各電解質 3 上の燃料極 5 と対向する位置それぞれに、空気極ペーストをスクリーン印刷法によって塗布し、所定時間及び温度で乾燥・焼結することにより、空気極 7 を形成する。こうして、複数の単電池セル C が形成される（図 3 (c)）。最後に、複数の単電池セル C を直列に接続するように、単電池セル C 間にインターコネクター用ペーストをスクリーン印刷法によって線状に塗布し、インターコネクター 9 を形成する。このとき、インターコネクター 9 は、電解質 3 間の隙間 S を横断し基板 1 上を通過するように形成する。以上の工程により、図 1 及び図 2 に示すような燃料電池が完成する。

【0035】

以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない限りにおいて種々の変更が可能である。例えば、上記実施形態では、基板 3 の一方面にのみ電解質 3、燃料極 5、及び空気極 7 を形成しているが、基板 3 の他方面にこれらを形成してもよい。このときの製造方法としては、例えば基板 1 の一方面に電解質 3、燃料極 5、及び空気極 7 を形成する各工程において、基板 1 の他方面にも電解質、燃料極、及び空気極をそれぞれ同様に形成し、基板 1 の両面に同じ形態の電池を形成する。こうすることで、燃料電池をコンパクトにしたままで、高い発電出力を得ることができる。

【0036】

また、上記実施形態では、隣接する電解質 3 の間に隙間を形成しているが、図 4 に示すように、電解質 3 間の隙間 S に絶縁膜 10 を配置することもできる。これにより、隣接する電解質 3 が絶縁膜 10 によって仕切られ、単電池セル C 間の電氣的な分離がより確実になる。したがって、単電池セル C 間に燃料電池が形成されるのをより確実に防止することができ、高い発電出力を得ることができる。

【0037】

この場合、絶縁膜 10 は、セラミックス系材料で形成することが好ましく、例えばアルミナ系、またはシリカ系セラミックス材料を使用することができる。また、この絶縁膜 10 を構成するセラミックス材料粉末の粒径は、上記電解質等と同様に、通常 $10 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $100 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ である。また、この絶縁膜 10 は、上記セラミックス材料の粉末を主成分として、ワニスや感光性高分子、有機溶媒などを適量加えて使用される。そして、焼結後の膜厚は、電解質等と同様に、 $1 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ とするように形成するが、 $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。

【0038】

上述した製造方法においては、各ペーストの塗布にスクリーン印刷法を用いているが、これに限定されるものではなく、リソグラフィ法、ロールコート法、グラビアロールコート法、ディスペンサーコート法、転写法等、その他一般的な印刷法を用いることができる。また、印刷後の後工程として、静水圧プレス、油圧プレス、その他の一般的なプレス工程を用いることができる。

【0039】

また、上述した燃料電池では、2 個の単電池セルを用いた場合について示したが、これ以上の単電池セルを用いてもよいことは言うまでもなく、さらに単電池セルを直列に接続してもよいし、並列に接続してもよい。

【実施例 1】

【0040】

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。

【0041】

(実施例 1)

実施例 1 として図 1 及び図 2 に示す固体酸化物形燃料電池を作成する。電解質材料として GDC [(Ga, Sm) O₃] 粉末 (0.1~10 μm、平均粒径 3 μm) を使用し、セルロース系ワニスとを混合し、電解質ペーストを作製した。電解質ペーストの粘度はスクリーン印刷法に適した 5×10⁵ mPa・s とした。また、燃料極材料として、酸化ニッケル (NiO) 粉末 (粒径 0.01~1 μm、平均粒径 0.1 μm) と、SDC [(Ce, Sm) O₃] 粉末 (粒径 1~10 μm、平均粒径 5 μm) とを重量比で 7:3 となるように混合した後、セルロース系ワニスとを混合し、燃料極ペーストを作製した。燃料極ペーストの粘度はスクリーン印刷法に適した 5×10⁵ mPa・s とした。また、空気極材料として、SSC [(Sm, Sr) CoO₃] 粉末 (0.1~10 μm、平均粒径 3 μm) を使用し、セルロース系ワニスとを混合して空気極ペーストを作製した。空気極ペーストの粘度も同様に、スクリーン印刷法に適した 5×10⁵ mPa・s とした。

【0042】

また、単電池セル間を接続するインターコネクター用の材料としては、Au 粉末 (0.1~5 μm、平均粒径 2.5 μm) を使用し、これにセルロース系ワニスとを混合してインターコネクター用ペーストを作製した。インターコネクター用ペーストの粘度はスクリーン印刷法に適した 5×10⁵ mPa・s とした。また、基板として、10×20 mm の矩形形状に形成され厚みが 1 mm のアルミナ系基板を使用した。

【0043】

次に、基板 1 上に上述した電解質ペーストをスクリーン印刷法によって塗布し、複数の矩形形状の電解質を形成する。このとき、7 mm 角の大きさで塗布厚み 30 μm の 2 つの電解質が、0.2 mm の隙間をあけて並ぶように、電解質ペーストをパターンニングする。その後、130℃で15分間乾燥した後、1200℃で1時間焼結して電解質 3 を形成した。次に、スクリーン印刷法によって、各電解質 3 上に燃料極ペーストを塗布した。このとき、幅 500 μm、長さ 4 mm、塗布厚み 30 μm の燃料極 5 が各電解質 3 上に形成されるように、燃料極ペーストを塗布した。そして、130℃で15分間乾燥した後、1450℃で1時間焼結した。続いて、上記各電解質 3 の同一面上に、空気極ペーストをスクリーン印刷法によって塗布した。このとき、幅 500 μm、長さ 4 mm、塗布厚み 30 μm、燃料極 5 との間隔 200 μm である空気極 7 が各電解質 3 上に形成されるように空気極ペーストを塗布した。そして、燃料極 5 と同様に、130℃で15分間乾燥した後、1200℃で1時間焼結した。

【0044】

続いて、インターコネクター用ペーストをスクリーン印刷法で塗布し (幅 2 μm、厚み 30 μm)、上記単電池セル C を図 1 及び図 2 に示すように直列に接続し、電池の両端の電極に集電部 8 を形成した。こうして、実施例 1 に係る固体酸化物形燃料電池を製造した。

【0045】

また、この実施例 1 と対比する比較例 1 を次のように製造した。この比較例 1 では、10×20 mm の大きさで厚みが 1 mm の電解質を準備し、これを基板として用いた。そして、この電解質上に、実施例 1 と同様の寸法及び間隔で燃料極及び空気極を 2 個ずつ形成し、インターコネクターで直列に接続した。

【0046】

こうして製造された実施例 1 及び比較例 1 に対して、次のような評価実験を行った。すなわち、メタンと酸素との混合ガスを 800℃で導入し、 $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{C}$ の反応を起こさせることで、燃料極 5 である酸化ニッケルを還元処理し、電流-電圧特性の評価を行った。なお、還元処理を行うには、上記混合ガスの代わりに水素ガスを導入してもよい。

【0047】

その結果、比較例1で700mVの起電力が得られたのに対し、実施例1では1200mVの起電力を得ることができた。したがって、実施例1では比較例1に比べ高い電圧を得ることができるのを確認した。また、出力も、比較例1が5.0mWであるのに対し、実施例1では8.9mWを得ることができた。

【0048】

(実施例2)

実施例2では、図4に示す燃料電池において、各単電池セル間に絶縁膜を配置している。図4(a)は実施例2に係る燃料電池の側面図、図4(b)は図4(a)の平面図である。

【0049】

電解質ペースト、燃料極ペースト、空気極ペースト、及び基板は、実施例1と同様のものを準備した。また、単電池セル間を接続するインターコネクター用の材料としては、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ 粉末(0.1~10 μm 、平均粒径3 μm)を使用し、これにセルローズ系ワニスと混合してインターコネクター用ペーストを作製した。インターコネクター用ペーストの粘度はスクリーン印刷法に適した $5 \times 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とした。さらに、絶縁膜を形成する絶縁膜ペーストを作成した。これは、アルミナ粉末(粒径0.1~10 μm)にセルローズ系ワニスを混合することで作成した。

【0050】

次に、上記基板1上に、上記実施例1と同様に、電解質3、燃料極5、及び空気極7を形成した。続いて、両電解質3の間に絶縁膜ペーストを塗布し、1800℃でこのペーストを焼結して絶縁膜10を形成した。最後に、実施例1と同様に、両単電池セルCをインターコネクター9で直列に接続し、電池の両端の電極に集電部8を形成した。こうして、実施例2に係る固体酸化物形燃料電池を製造した。

【0051】

そして、この実施例2に対し、実施例1と同様の電流-電圧特性の評価を行った。その結果、実施例2では1250mVの起電力と、9.1mWの出力を得ることができた。したがって、実施例2は上記した比較例1に比べ高い電圧及び出力を得ることができるのを確認した。

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】本発明に係る固体酸化物形燃料電池の一実施形態の一部断面図である。

【図2】図1に示す燃料電池の概略平面図である。

【図3】図1に示す燃料電池の製造方法の一例を示す図である。

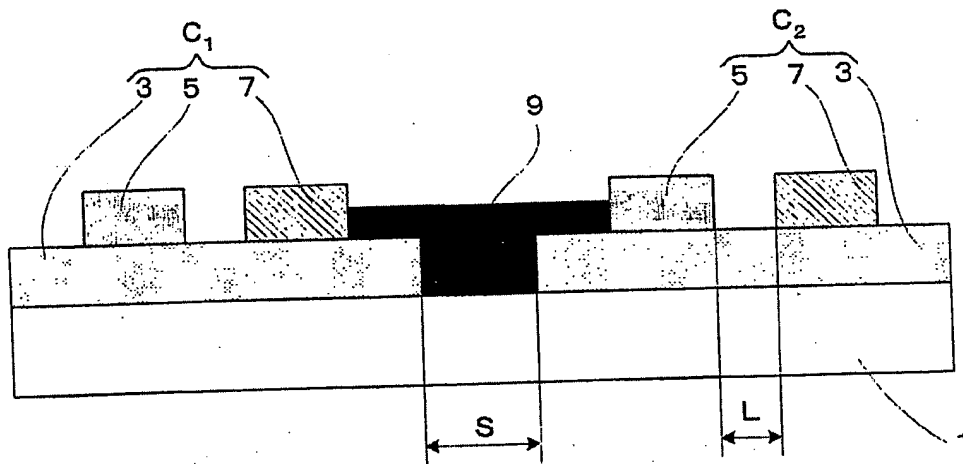
【図4】実施例2に係る燃料電池の正面図(a)及び平面図(b)である。

【符号の説明】

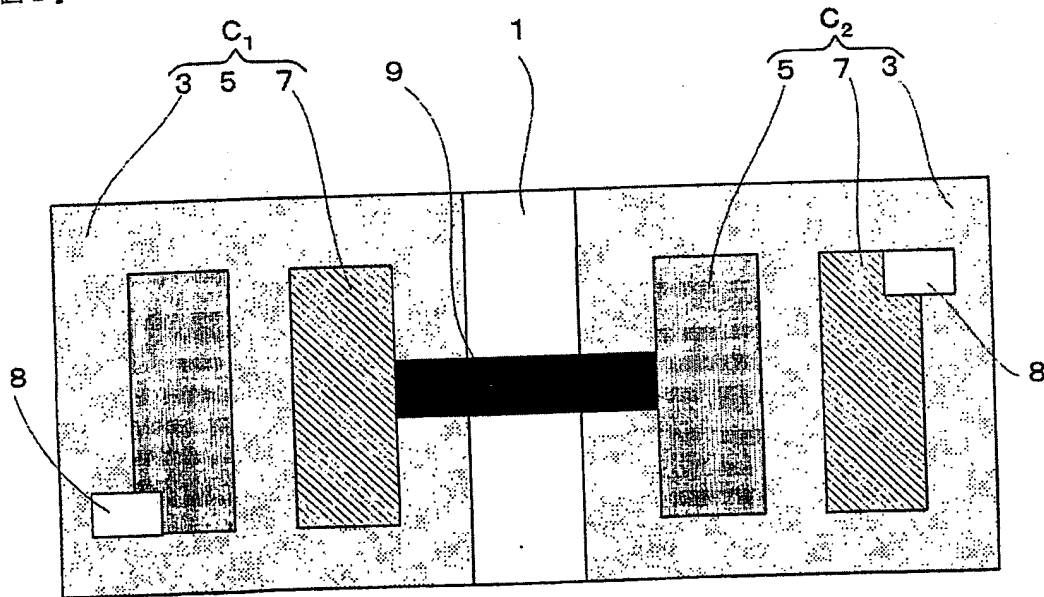
【0053】

- 1 基板
- 3 燃料極
- 5 空気極
- 9 インターコネクター
- 10 絶縁膜
- C 単電池セル

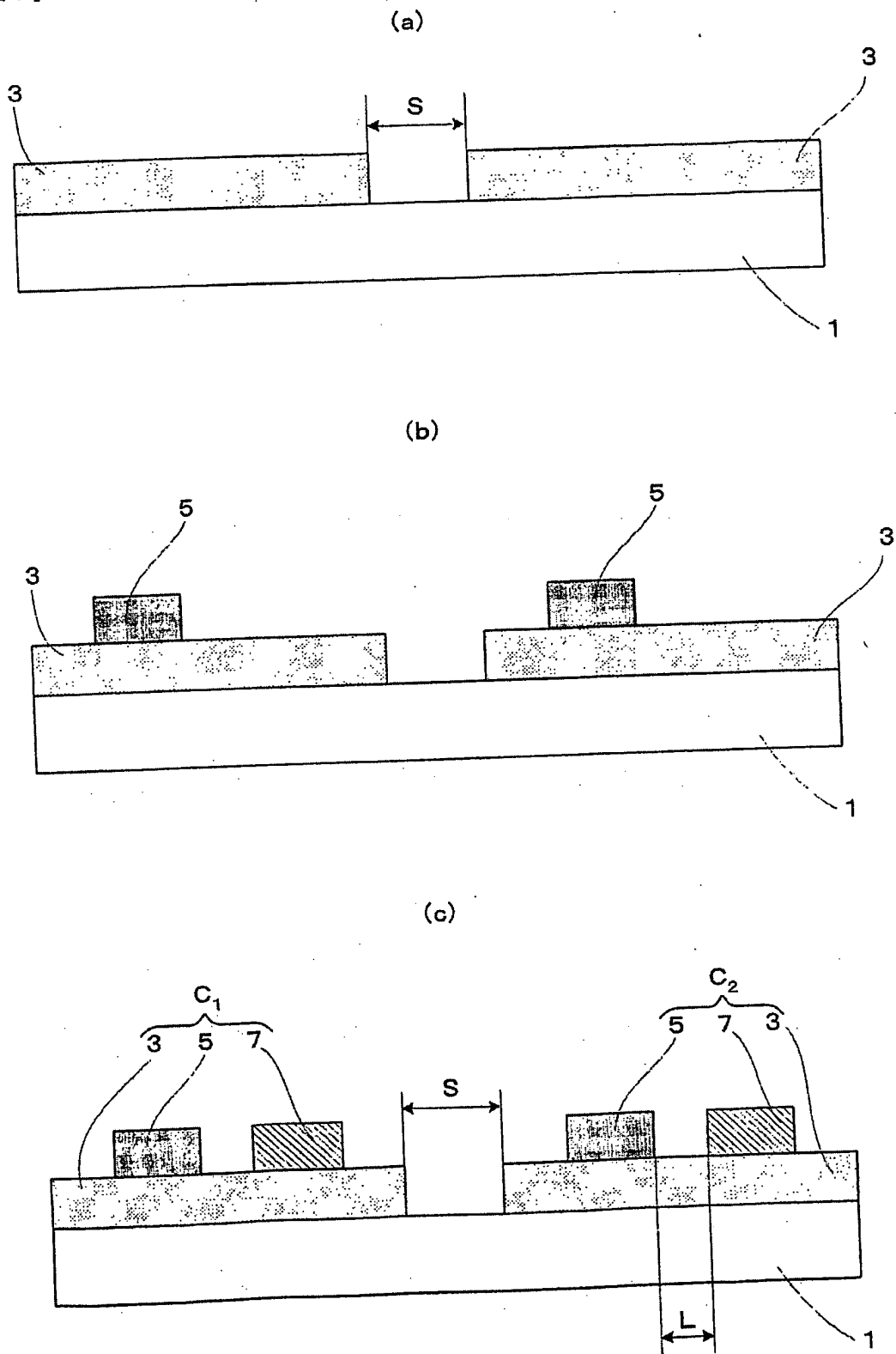
【書類名】図面
【図 1】



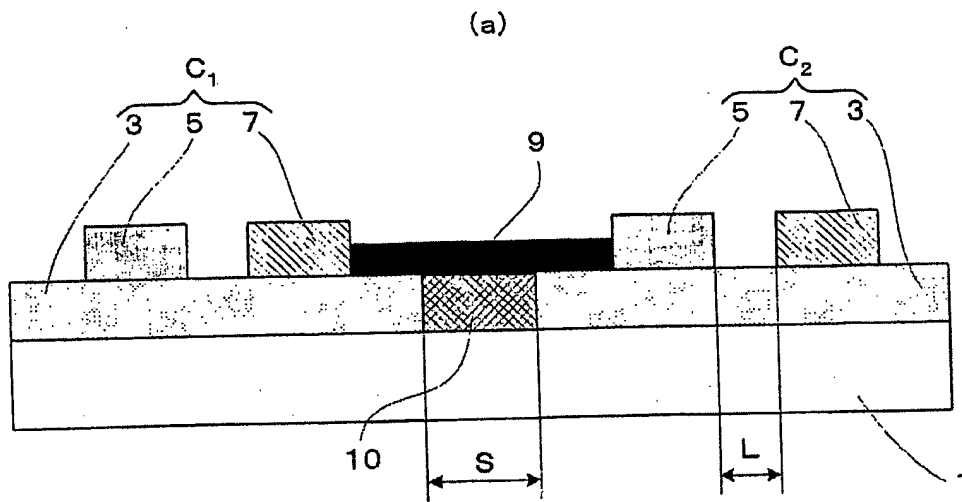
【図 2】



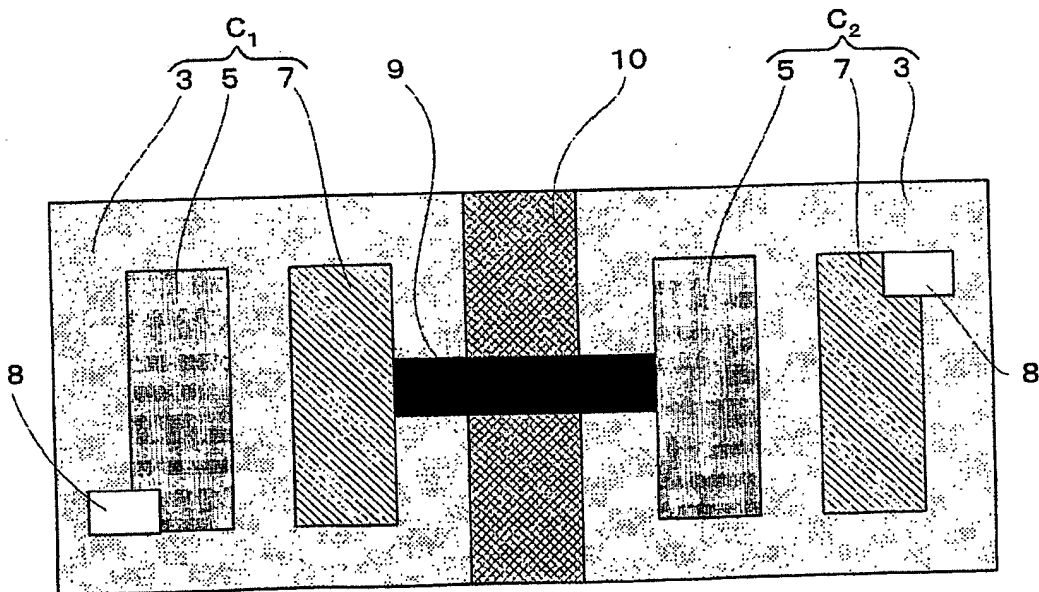
【図 3】



【図4】



(b)



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 脆弱性を改善できるとともに、低コスト化を図ることができ、しかも高い発電出力を得ることができる固体酸化物形燃料電池を提供する。

【解決手段】 電解質3、燃料極5、及び空気極7を有する単電池セルCを2個備えた固体酸化物形燃料電池であり、単電池セルCを支持する基板と、2個の単電池セル間を接続するインターコネクター9とを備え、各単電池セルCの電解質3は、所定間隔Sにおいて印刷によって基板1上に形成されており、燃料極5及び空気極7は3電解質の同一面上に所定間隔Lにおいて配置されている。

【選択図】 図1

特願2003-278485

出願人履歴情報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日
[変更理由]

住所
氏名

1990年 8月27日
新規登録
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社

PCT/JP 2004/009347

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25. 6. 2004

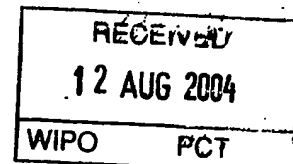
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 7 1 1 9 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 7 1 1 9 1]

出 願 人 大日本印刷株式会社
Applicant(s):

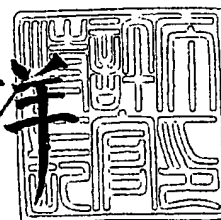


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 6 7 5 6 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 2832003JP
【提出日】 平成15年 7月 4日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 8/02
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
 【氏名】 芳片 邦聡
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
 【氏名】 三上 豪一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
 【氏名】 坂元 宏年
【特許出願人】
 【識別番号】 000002897
 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100065215
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三枝 英二
 【電話番号】 06-6203-0941
【選任した代理人】
 【識別番号】 100094101
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 館 泰光
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114616
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 眞下 晋一
【選任した代理人】
 【識別番号】 100124028
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 松本 公雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100124039
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 立花 顕治
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001616
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

電解質と、

当該電解質の一方面に配置され、燃料極と空気極とを有する複数の電極体と、
隣接する前記電極体間で、一方の電極体の燃料極と他方の電極体の空気極とを接続する
インターコネクターとを備え、

前記インターコネクターを介して隣接する前記電極体間の酸素イオン伝導に対する内部
抵抗が、前記電極体における燃料極と空気極との間の酸素イオン伝導に対する内部抵抗よ
りも大きいことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項 2】

前記電解質において、前記インターコネクターを介して隣接する前記電極体の間には、こ
れらを仕切る溝が形成されている請求項 1 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 3】

前記電解質は、前記インターコネクターを介して隣接する前記電極体の間で分断されてい
る請求項 1 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 4】

前記分断された電解質は、絶縁性の結着剤を介して接合される請求項 3 に記載の固体酸化
物形燃料電池。

【請求項 5】

前記電解質は、当該電解質の他方面に配置される基板によって支持される請求項 3 または
4 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 6】

前記インターコネクターは、印刷により形成されている請求項 1 から 5 のいずれかに記載
の固体酸化物形燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】固体酸化物形燃料電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体電解質を用いた固体酸化物形燃料電池（SOFC）に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、固体酸化物形燃料電池のセルデザインとして、平板型（スタック型）、円筒型（チューブ型）などが提案されている。

【0003】

平板型セルは、板状の電解質の表面及び裏面に燃料極及び空気極をそれぞれ配置したものであり、こうして形成されたセルはセパレーターを介して複数個積層された状態で使用される。セパレーターは各セルに供給される燃料ガスと空気とを完全に分離する役割を果たしており、各セルとセパレーターとの間にはガスシールが施されている（例えば、特許文献1）。しかしながら、この平板型セルでは、セルに対して圧力をかけてガスシールを施すため、セルが振動や熱サイクルなどに対して脆弱であるなどの欠点があり、実用化に大きな課題を有している。

【0004】

一方、円筒型セルは、円筒形の電解質の外周面及び内周面に燃料極及び空気極をそれぞれ配置したものであり、円筒縦縞型、円筒横縞型などが提案されている（例えば、特許文献2）。ところが、円筒型セルは、ガスシール性に優れるという利点を有する一方、平板型セルに比べて構造が複雑であるため、製造プロセスが複雑になり、製造コストが高くなるという欠点がある。

【0005】

さらに、次の問題もある。平板型セル及び円筒型セルのいずれも、性能を向上させるためには電解質の薄膜化が要求され、電解質材料のオーミックな抵抗の低減が必要となるが、電解質が薄すぎると脆弱化してしまい、耐振性や耐久性が低下するという問題があった。

【0006】

このため、上述した平板型、円筒型に代わる燃料電池として、燃料極及び空気極を固体電解質からなる基板の同一面上に配置し、燃料および空気の混合ガスを供給することにより発電が可能な非隔膜式固体酸化物形燃料電池が提案されている（例えば、特許文献3）。この燃料電池によれば、燃料ガスと空気とを分離する必要がないため、セパレーター及びガスシールが不要となり、構造及び製造工程の大幅な簡略化を図ることができる。

【0007】

また、この非隔膜式固体酸化物形燃料電池では、酸素イオンの伝導が固体電解質の表層付近で起こり、燃料極と空気極とを固体電解質の同一面上に近接して形成するため、平板型や円筒型のように電解質の厚みが電池の性能に直接影響することはない。したがって、電池の性能を維持したまま電解質の厚みを増すことができ、これによって脆弱性を改善することが可能となる。

【特許文献1】特開平5-3045号公報（第1頁、第6図）

【特許文献2】特開平5-94830号公報（第1頁、第1図）

【特許文献3】特開平8-264195号公報（第2-3頁、第1図）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献3の燃料電池では、次のような問題があった。この燃料電池では、一対の燃料極と空気極とを電極体と規定し、複数の電極体を電解質上に配置している。そして、隣接する電極体間の燃料極と空気極とをインターコネクターで接続している。ところが、この構造では、隣接する電極体間に電解質が存在しているため、発電時にはこ

の電解質が酸素イオンの移動する経路となり得る。そのため、電極体間の電解質と、この電解質を挟む燃料極及び空気極が燃料電池を構成して発電することになる。この場合、酸素イオンは、空気極から、隣接する電極体の燃料極へと移動するため、この部分において電極体と電解質とからなる本来の単電池セルとは逆向きの電界が発生する。これにより、本来の単電池セルの起電力と、電極体間に形成される電池の起電力とが打ち消し合うため、燃料電池全体の起電力が下がり、電池性能が低下するという問題があった。

【0009】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、高い発電出力を得ることができる固形酸化物形燃料電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、電解質と、当該電解質の一方面に配置され、燃料極と空気極とを有する複数の電極体と、隣接する前記電極体間で、一方の電極体の燃料極と他方の電極体の空気極とを接続するインターコネクターとを備え、前記インターコネクターを介して隣接する前記電極体間の酸素イオン伝導に対する内部抵抗が、前記電極体における燃料極と空気極との間の酸素イオン伝導に対する内部抵抗よりも大きいことを特徴としている。

【0011】

この構成によれば、インターコネクターを介して隣接する電極体間における酸素イオン伝導に対する内部抵抗が、各電極体における燃料極と空気極との間における酸素イオン伝導に対する内部抵抗よりも大きいため、隣接する電極体間で発生する電界を小さくすることができる。その結果、各電極体と電解質とからなる本来の酸素イオン伝導による燃料電池機能で発生する電界が、インターコネクターを介して隣接する電極体間で発生してしまう逆作用となる酸素イオン伝導により発生する電界によって打ち消されて低下するのを防止することができる。電池性能の低下を防止することができる。

【0012】

上記のように、電極体間の酸素イオン伝導に対する内部抵抗を大きくするには、例えば次のようにすることができる。すなわち、電解質において、インターコネクターを介して隣接する電極体の間に、これらを仕切る溝を形成すればよい。これにより、電極体間における酸素イオン伝導に対する内部抵抗が大きくなり、電池性能の低下を防止することができる。

【0013】

また、次のようにすることもできる。すなわち、電解質を、インターコネクターを介して隣接する電極体の間で分断することができる。このようにすると、電極体間の酸素イオン伝導の経路が遮断されるため、電池性能の低下をより確実に防止することができる。

【0014】

このとき、分断された電解質を、絶縁性を有する結着剤を介して接合することが好ましい。これにより、電解質間のイオンの伝導をより確実に防止することができる。さらに、電解質の他方面に基板を配置し、これによって分断された電解質を支持するようにすることもできる。こうすることで、分断された電解質が固定され、電池が脆弱化するのを防止することができる。

【0015】

また、インターコネクターは、印刷を用いると、その形成が容易になる。

【0016】

また、本発明の上記目的は、電解質と、当該電解質の一方面に配置され、燃料極と空気極とを有する複数の電極体と、隣接する前記電極体間で、一方の電極体の燃料極と他方の電極体の空気極とを接続するインターコネクターとを備え、前記電解質において、前記インターコネクターを介して隣接する前記電極体の間に、これらを仕切る溝が形成されている固形酸化物形燃料電池によっても達成される。

【0017】

このとき、前記電解質が、前記溝を介して複数個に分断されていることが好ましい。そ

して、この溝に絶縁性を有する結着剤を設け、当該結着剤を介して隣接する前記電解質を接合することがさらに好ましい。

【0018】

また、前記電解質を、当該電解質の他方面に配置される基板によって支持することもできる。

【発明の効果】

【0019】

本発明に係る固体酸化物型燃料電池によれば、高い発電出力を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

(第1実施形態)

以下、本発明に係る固体酸化物形燃料電池の第1実施形態について図面を参照しつつ説明する。図1は本実施形態に係る燃料電池の一部断面図であり、図2はこの燃料電池の概略平面図である。

【0021】

図1及び図2に示すように、この燃料電池は、2個の単電池セルC（ここでは、2個を表示C₁、C₂）を備えており、各単電池セルCはインターコネクター1によって直列に接続されている。

【0022】

各単電池セルCは、矩形の板状に形成された電解質3と、この電解質3の一方向上に配置される一対の燃料極5及び空気極7と備えている。各単電池セルCの電解質3は、隣接する単電池セルCの電解質3と所定間隔をおいて配置されており、両電解質3間の隙間には結着剤9が充填されている。両電解質3間の間隔Sは例えば10～5000μmとすることが好ましく、10～500μmとすることがさらに好ましい。また、各電解質3上の燃料極5及び空気極7は帯状に形成され、所定間隔をおいて配置されている。このとき、燃料極5と空気極7との間の間隔Lは、例えば10～5000μmとすることが好ましく、10～500μmとすることがさらに好ましい。また、この燃料電池において両端に配置された電極、つまり一方の単電池セルC₁の燃料極5、及び他方の単電池セルC₂の空気極7には電流を取り出すための集電部8がそれぞれ形成されている。なお、各電解質3上の燃料極5及び空気極7が、本発明の電極体に相当する。

【0023】

インターコネクター1は、上述のように隣接する単電池セルC間を接続しており、具体的には一方の単電池セルC₁の空気極7と他方の単電池セルC₂の燃料極5とを接続している。

【0024】

電解質3の材料としては、固体酸化物形燃料電池の電解質として公知のものを使用することができ、例えば(Ce, Sm)O₃, (Ce, Gd)O₃, (La, Sr)(Ga, Mg)O₃, スカンジウム安定化ジルコニア(ScSZ), イットリウム安定化ジルコニア(YSZ)などの酸素イオン伝導性セラミックス系材料を用いることができる。電解質は、基板として用いられるため、ある程度の強度が必要であることから、その厚みは、例えば200～1000μmであることが好ましい。

【0025】

燃料極5及び空気極7は、セラミックス粉末材料により形成することができる。このとき用いられる粉末の粒径は、通常10nm～100μmであり、好ましくは100nm～10μmである。

【0026】

燃料極5を形成するセラミックス粉末材料としては、例えば、ニッケルと酸素イオン伝導性材料との混合物を用いることができる。このとき用いられる酸素イオン伝導性材料としては、例えば(Ce, Sm)O₃, (Ce, Gd)O₃などのセリア系、(La, Sr)(Ga, Mg)O₃などのランタンガレド系、スカンジウム安定化ジルコニア(ScSZ)

Z) やイットリア安定化ジルコニア (YSZ) などのジルコニア系などの酸素イオン伝導性セラミックス材料を挙げることができ、このようなセラミックス材料と、ニッケルとの混合物で燃料極5を形成することが好ましい。このうち、ニッケル-セリア系酸化物のサメットで燃料極5を形成することが特に好ましい。なお、酸素イオン伝導性セラミックス材料とニッケルとの混合形態は、物理的な混合形態であってもよいし、ニッケルへの粉末修飾などの形態であってもよい。また、上述したセラミックス材料は、1種を単独で、或いは2種以上を混合して使用することができる。

【0027】

空気極7を形成するセラミックス粉末材料としては、例えば、ペロブスカイト型金属酸化物を使用することができる。具体的には $(\text{Sm}, \text{Sr})\text{CoO}_3$, $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$, $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$, $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_3$, $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ などを挙げることができる。これらセラミックス粉末は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を混合して使用することもできる。

【0028】

結着剤9は、絶縁性を有したものであることが好ましく、ガラス系や、アルミナ系のものを使用することができる。

【0029】

また、インターコネクター1は、Pt, Au, Ag, Ni, SUS, 又は $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mg})\text{O}_3$, $(\text{La}, \text{Ca})\text{CrO}_3$, $(\text{La}, \text{Sr})\text{CrO}_3$ などのランタン・クロマイト系材料によって形成することができ、これらのうちの1種を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

【0030】

上記燃料極5、及び空気極7は、上述した材料を主成分として、さらにワニス、感光性高分子、有機溶媒などが適量加えられることにより形成される。そして、これら空気極3及び燃料極5の膜厚は焼結後に $1\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ となるように形成するが、 $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ とすることが好ましい。また、結着剤9及びインターコネクター1も、上述した材料に上記添加物を加えることにより形成される。

【0031】

上記のように構成された燃料電池は、次のように発電が行われる。まず、各単電池セルCの一方面上に、メタンやエタンなどの炭化水素からなる燃料ガスと空気との混合ガスを高温の状態 (例えば、 $400 \sim 1000^\circ\text{C}$) で供給する。これにより、燃料極5と空気極7との間の電解質3の表層付近で、酸素イオン伝導が起こって発電が行われる。

【0032】

以上のように本実施形態に係る燃料電池では、各単電池セルCの電解質3が所定間隔をおいて配置されているため、次のような効果がある。すなわち、上記燃料電池では、各単電池セルCの電解質3が隙間を介して分離して配置され、しかもその隙間Sには結着剤が設けられている。したがって、従来例と異なり、単電池セルC間に電解質が存在しないため、酸素イオンが単電池セルC間で移動するのを防止することができ、単電池セルC間に電界が形成されるのを防止することができる。その結果、燃料電池トータルの電圧が大きく低下するのを防止することができ、高い発電出力を得ることができる。

【0033】

次に、上述した燃料電池の製造方法の一例を、図3を参照しつつ説明する。まず、上述した材料からなる電解質基板を準備する。続いて、上述した燃料極5、及び空気極7用の粉末材料を主成分として、これらそれぞれにワニス、感光性高分子、有機溶媒などを適量加えて混練し、燃料極ペースト、空気極ペーストをそれぞれ作成する。各ペーストの粘度は、次に説明するスクリーン印刷法に適合するように $10^3 \sim 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度であることが好ましい。同様に、結着剤用ガラスペースト、及びインターコネクター用ペーストも、上述した粉末材料にワニス等の添加物を加えて作成しておく。このペーストの粘度は上述したものと同一である。

【0034】

次に、2つの電解質基板3を所定間隔Sをおいて配置し、燃料極ペーストをスクリーン印刷法により各電解質基板3上に帯状に塗布した後、所定の時間及び温度で乾燥・焼結し、燃料極5を形成する(図3(a))。続いて、各電解質基板3上の燃料極5と対向する位置それぞれに、空気極ペーストをスクリーン印刷法によって塗布し、所定時間及び温度で乾燥・焼結することにより、空気極7を形成する。こうして、2個の単電池セルCが形成される(図3(b))。次に、電解質基板の間の隙間にデイスペンサーによって結着剤用のガラスペースト9を充填し、所定時間及び温度で乾燥・焼結することにより、両電解質基板3を結着する(図3(c))。最後に、両単電池セルCを直列に接続するように、単電池セルC間にインターコネクター用ペーストをスクリーン印刷法によって線状に塗布し、インターコネクター1を形成するとともに、両端の電極に集電部8を形成する。以上の工程により、図1及び図2に示すような燃料電池が完成する。

【0035】

なお、上記の説明では、両電解質3の間に結着剤9を充填しているが、結着剤9は必ずしも必要ではない。すなわち、このようにしても、両電解質3の間には隙間が形成され、電界が生じることがないため、本発明の目的を達成することができる。

【0036】

また、電解質3の他方面に基板を配置し、この基板によって各電解質3を支持するようにすることもできる。こうすることで、電解質3を薄くしたり、上記のように電解質を分断して部分的に無くした状態としても、燃料電池が脆弱化するのを防止することができる。このとき用いられる基板は、例えば、アルミナ系、シリカ系、チタン系等のセラミック系材料、或いはSUSで構成することができる。

【0037】

(第2実施形態)

次に、本発明の第2実施形態について説明する。図4は、第2実施形態に係る固体酸化物形燃料電池の平面図、図5は図4の断面図である。

【0038】

図4及び図5に示すように、この実施形態に係る燃料電池では、一枚の電解質基板3上に、一对の燃料極5と空気極7とからなる電極体E₁、E₂が2個形成されている。各電極体Eの間には、これらを仕切る溝Vが形成されており、溝Vを挟んで隣接する電極体E及び電解質3が、単電池セルを構成する。また、この溝Vをまたぐように、一方の電極体E₁の空気極7と、これに隣接する他方の電極体E₂の燃料極5とがインターコネクター1によって接続されている。溝Vの深さDは、例えば次のように設定することができる。すなわち、電解質3の厚さが例えば1mmである場合、溝Vの深さDを600~900 μ mとすることで、後述するように、電極体E間での酸素イオンに対する内部抵抗を大きくすることが可能になる。なお、溝Vの深さDは、上記したものに限定されるものではなく、電解質3の厚さによって適宜決定することができるが、溝Vが形成された部分の電解質の残りの厚さRが例えば100~200 μ m程度となることが好ましい。

【0039】

この実施形態における電解質3、燃料極5、空気極7、及びインターコネクター1を形成する材料は、上記第1実施形態で示したものと同一であるため、詳しい説明を省略する。また、発電方法も第1実施形態と同様である。

【0040】

以上のように、本実施形態によれば、両電極体E₁、E₂の間の電解質3に溝Vを形成しているため、各電極体E₁、E₂における燃料極5と空気極7との間の電解質を移動する酸素イオン伝導量は、両電極体E₁、E₂間の電解質3を移動する酸素イオン伝導量よりも大きくなる。したがって、両電極体E₁、E₂間における酸素イオン伝導に対する内部抵抗が大きくなるため、発電が極力抑えられ、その結果、電圧の低下を防止することができる。

【0041】

次に、上記燃料電池の製造方法について図6を参照しつつ説明する。ここで、使用する燃料極用ペースト、空気極用ペースト、及びインターコネクター用ペーストは、第1実施

形態で示したものと同一である。まず、一枚の電解質基板 3 を準備し、この一方面の 2 箇所に燃料極用ペーストを帯状に塗布して燃料極 5 を形成する (図 6 (a))。続いて、各燃料極 5 と対向する位置それぞれに空気極用ペーストを塗布して空気極 7 を形成し、これによって燃料極 5 と空気極 7 とからなる 2 個の電極体 E_1 , E_2 が形成される (図 6 (b))。次に、電解質基板 3 上の両電極体 E_1 , E_2 の間に溝 V を形成する (図 6 (c))。このとき、溝 V は、例えば、プラスト加工、レーザ加工、切削加工等で形成することができる。最後に、一方の電極体 E_1 の燃料極 5 と他方の電極体 E_2 の空気極 7 との間にインターコネクター用ペーストを塗布してインターコネクター 1 を形成した後、両端の電極に集電部 8 を形成すると、図 4 及び図 5 に示す燃料電池が完成する。

【0042】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない限りにおいて種々の変更が可能である。例えば、上記各実施形態は、インターコネクター 1 によって接続された電極体の間における酸素イオン伝導に対する内部抵抗を大きくするために構成されたものであるが、これに限定されるものではない。例えば、隣接する電極体の間の距離を大きくすることでも、電極体間の酸素イオン伝導に対する内部抵抗を大きくすることができる。また、隣接する電極体の間で、電解質を、酸素イオン伝導に対する内部抵抗が大きくなるような性質に変質させることでも、上記目的を達成することができる。

【0043】

また、上記各実施形態では、各ペーストの塗布にスクリーン印刷法を用いているが、これに限定されるものではなく、リソグラフィ法、ロールコート法、グラビアロールコート法、ディスペンサーコート法、その他一般的な印刷法を用いることができる。また、印刷後の後工程として、静水圧プレス、油圧プレス、その他の一般的なプレス工程を用いることができる。

【0044】

さらに、上記各実施形態では、各単電池セル C を 2 個ずつ形成しているが、これに限定されるものではなく、3 個以上形成することができるのは勿論である。

【実施例 1】

【0045】

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。

【0046】

実施例として図 1 及び図 2 に示す固体酸化物形燃料電池を作成する。電解質基板として、5 mm × 10 mm で厚みが 1.0 mm の市販の電解質基板を 2 枚準備した。この電解質基板は、セリア系の電解質であり、その材質は GDC [(Ce, Cd)O₃] でガドリニウムがドーピングされている。燃料極材料として、酸化ニッケル (NiO) 粉末 (粒径 0.01 μm がドープされている。燃料極材料として、酸化ニッケル (NiO) 粉末 (粒径 0.01 μm ~ 1 μm、平均粒径 0.1 μm) と、SDC [(Ce, Sm)O₃] 粉末 (粒径 1 ~ 10 μm、平均粒径 5 μm) とを重量比で 7 : 3 となるように混合した後、セルローズ系ワニスと混合し、燃料極ペーストを作製した。燃料極ペーストの粘度はスクリーン印刷に適した 5 × 10⁵ mPa · s とした。また、空気極材料として、SSC [(Sm, Sr)CoO₃] 粉末 (0.1 ~ 10 μm、平均粒径 3 μm) を使用し、セルローズ系ワニスを混合して空気極ペーストを作製した。空気極ペーストの粘度も同様に、スクリーン印刷法に適した 5 × 10⁵ mPa · s とした。

【0047】

また、単電池セル間を接続するインターコネクター用の材料としては、Au 粉末 (0.1 ~ 5 μm、平均粒径 2.5 μm) を使用し、これにセルローズ系ワニスを混合してインターコネクター用ペーストを作製した。インターコネクター用ペーストの粘度はスクリーン印刷に適した 5 × 10⁵ mPa · s とした。また、結着剤用の材料として、高融点ガラスにセルローズ系ワニスを混合したペーストを作成した。ペーストの粘度は、上記と同様に 5 × 10⁵ mPa · s とした。

【0048】

次に、電解質基板3を1mmの間隔をおいて配置した。そして、スクリーン印刷法によって、各電解質基板3上に燃料極ペーストを塗布した。このとき、幅500 μ m、長さ7mm、塗布厚み20 μ mの燃料極5が各電解質3上に形成されるように、燃料極ペーストを塗布した。そして、130℃で15分間乾燥した後、1450℃で1時間焼結した。続いて、上記各電解質基板3の同一面上に、空気極ペーストをスクリーン印刷法によって塗布した。このとき、幅500 μ m、長さ7mm、塗布厚み20 μ m、燃料極5との間隔200 μ mである空気極7が各電解質3上に形成されるように空気極ペーストを塗布した。そして、燃料極5と同様に、130℃で15分間乾燥した後、1200℃で1時間焼結した。

【0049】

続いて、両電解質基板3間の隙間に結着剤9をディスペンサーによって充填し、130℃で5分間乾燥し、1000℃で1時間焼結して結着させた。最後に、インタコネクター用ペーストをスクリーン印刷法で塗布し（長さ3mm、幅2 μ m、厚み30 μ m、上記単電池セルCを直列に接続した。こうして、実施例に係る固体酸化物形燃料電池を製造した。

【0050】

また、この実施例と対比する比較例を次のように製造した。この比較例では、図7及び図8に示すように、一枚の電解質基板3上に、3mmの間隔をおいて燃料極5と空気極7とからなる2個の電極体E₁、E₂を形成し、これらをインターコネクター1で接続した。すなわち、両電極体E₁、E₂は同一の電解質基板3上に形成されている。なお、電解質基板3の材料、及び燃料極5、空気極7、インターコネクター1の材料、寸法は、上記実施例と同じである。

【0051】

こうして製造された実施例及び比較例に対して、次のような評価実験を行った。すなわち、メタンと酸素との混合ガスを800℃で導入し、 $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{CO}$ の反応を起こさせることで、燃料極5である酸化ニッケルを還元処理し、電流-電圧特性の評価を行った。なお、還元処理を行うには、上記混合ガスの代わりに水素ガスを導入してもよい。

【0052】

その結果、比較例で940mVの起電力が得られたのに対し、実施例では1312mVの起電力を得ることができた。したがって、実施例では比較例に比べ高い電圧を得ることができるのを確認した。また、出力も、比較例が3.72mWであるのに対し、実施例では9.31mWを得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】 本発明に係る固体酸化物形燃料電池の第1実施形態の断面図である。

【図2】 図1に示す燃料電池の概略平面図である。

【図3】 図1に示す燃料電池の製造方法の一例を示す図である。

【図4】 本発明に係る固体酸化物形燃料電池の第2実施形態の断面図である。

【図5】 図4に示す燃料電池の概略平面図である。

【図6】 図4に示す燃料電池の製造方法の一例を示す図である。

【図7】 比較例に係る燃料電池の断面図である。

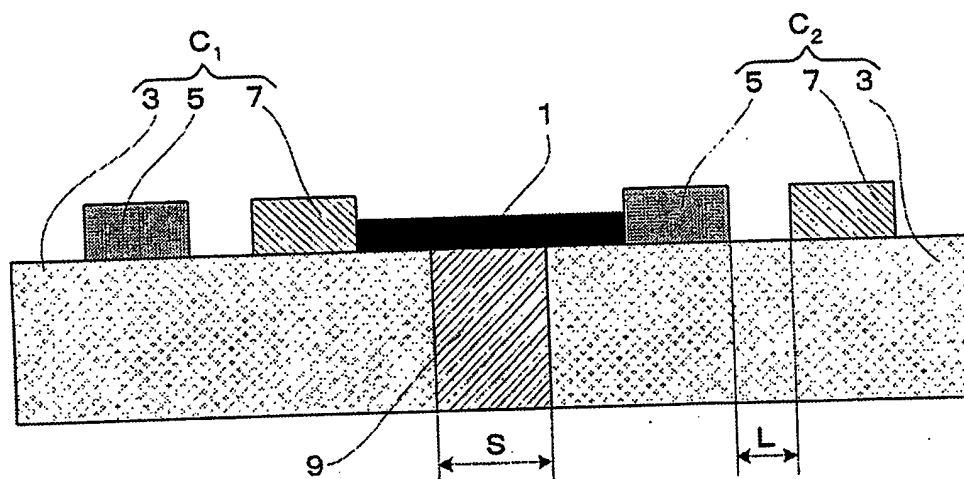
【図8】 図7の概略平面図である。

【符号の説明】

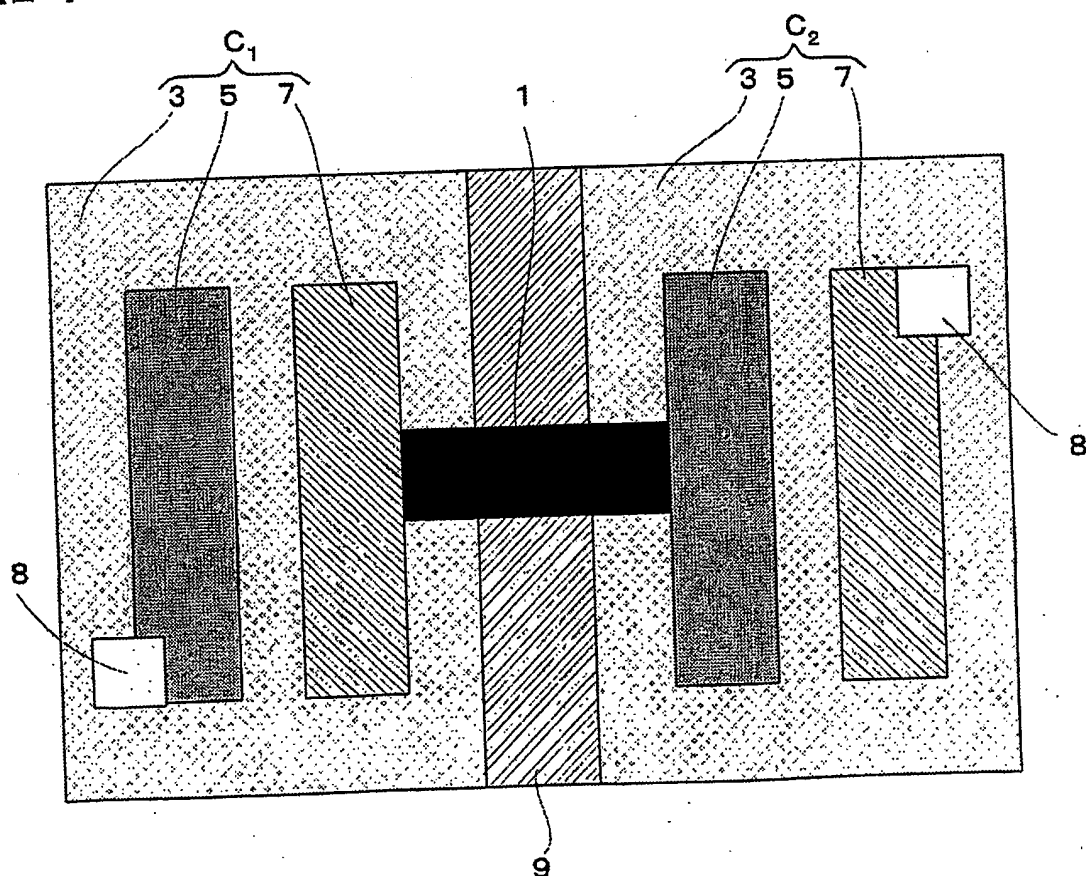
【0054】

- 1 インターコネクター
- 3 電解質
- 5 燃料極
- 7 空気極
- 9 結着剤

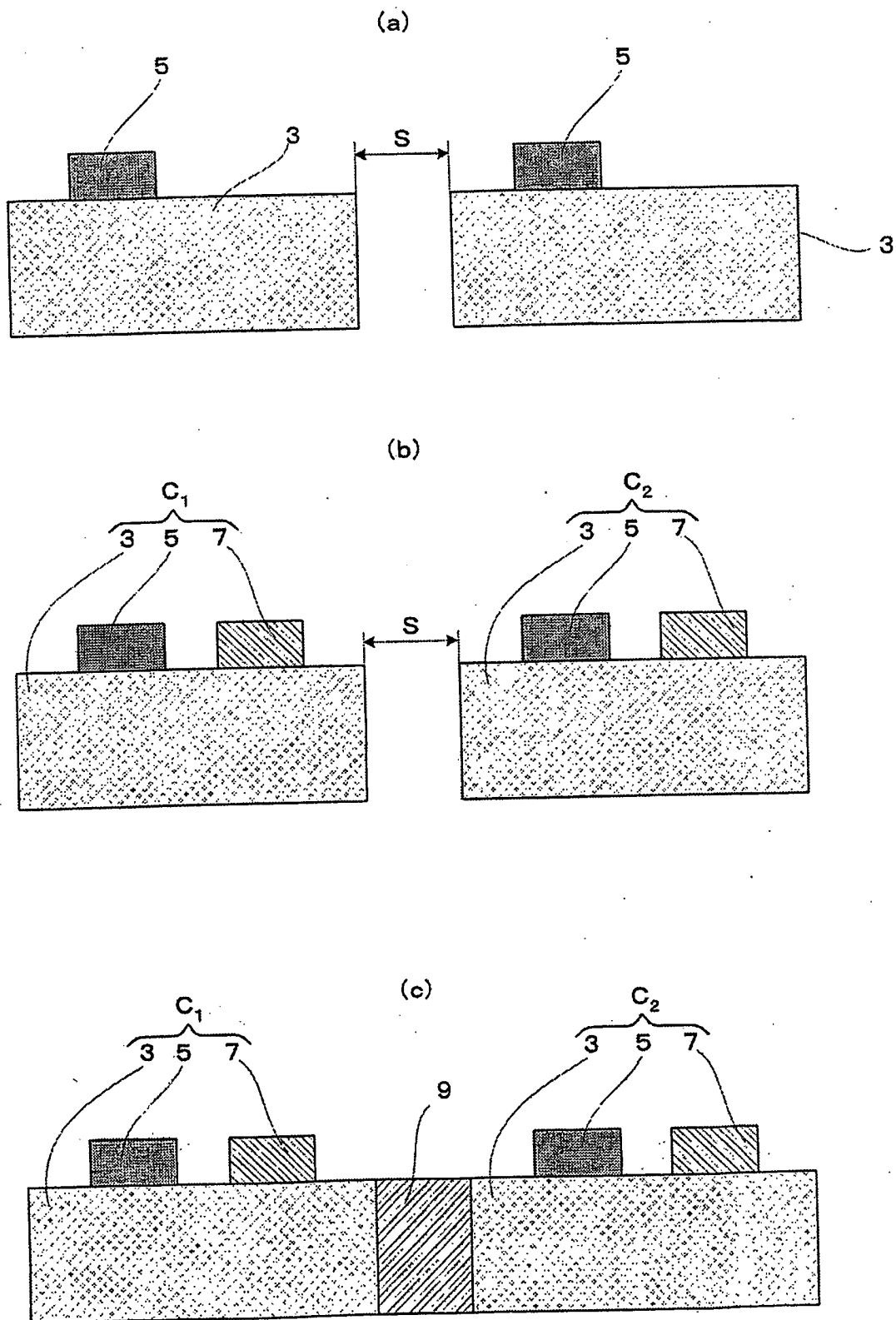
【書類名】 図面
【図 1】



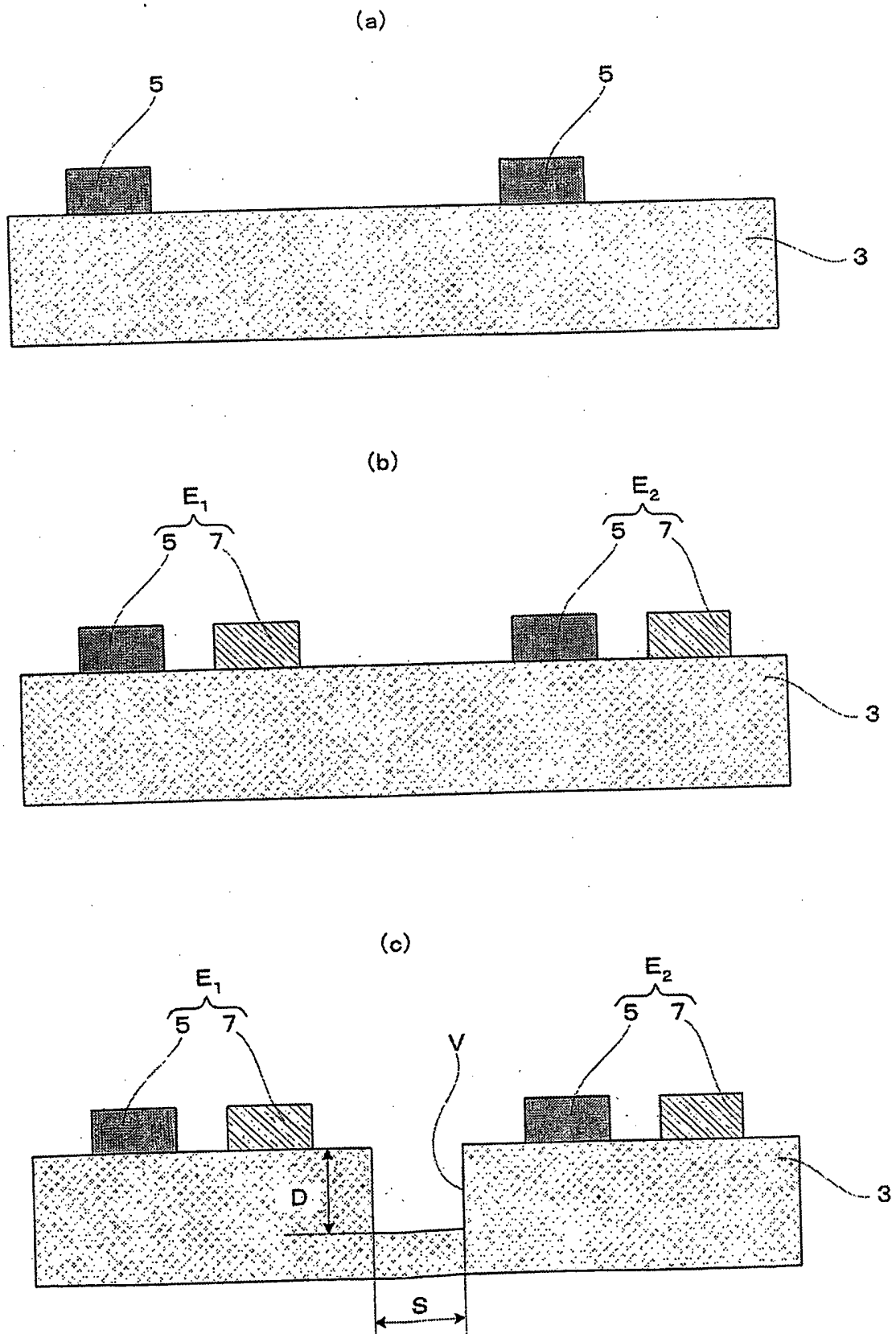
【図 2】



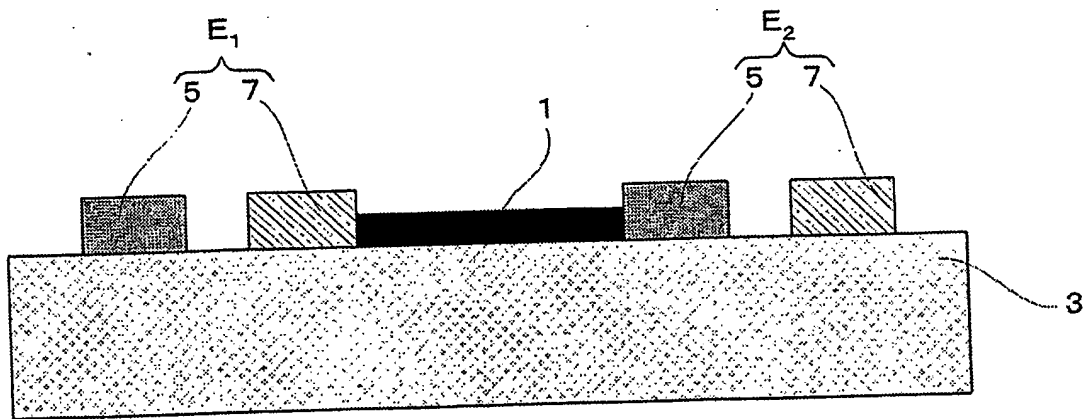
【図 3】



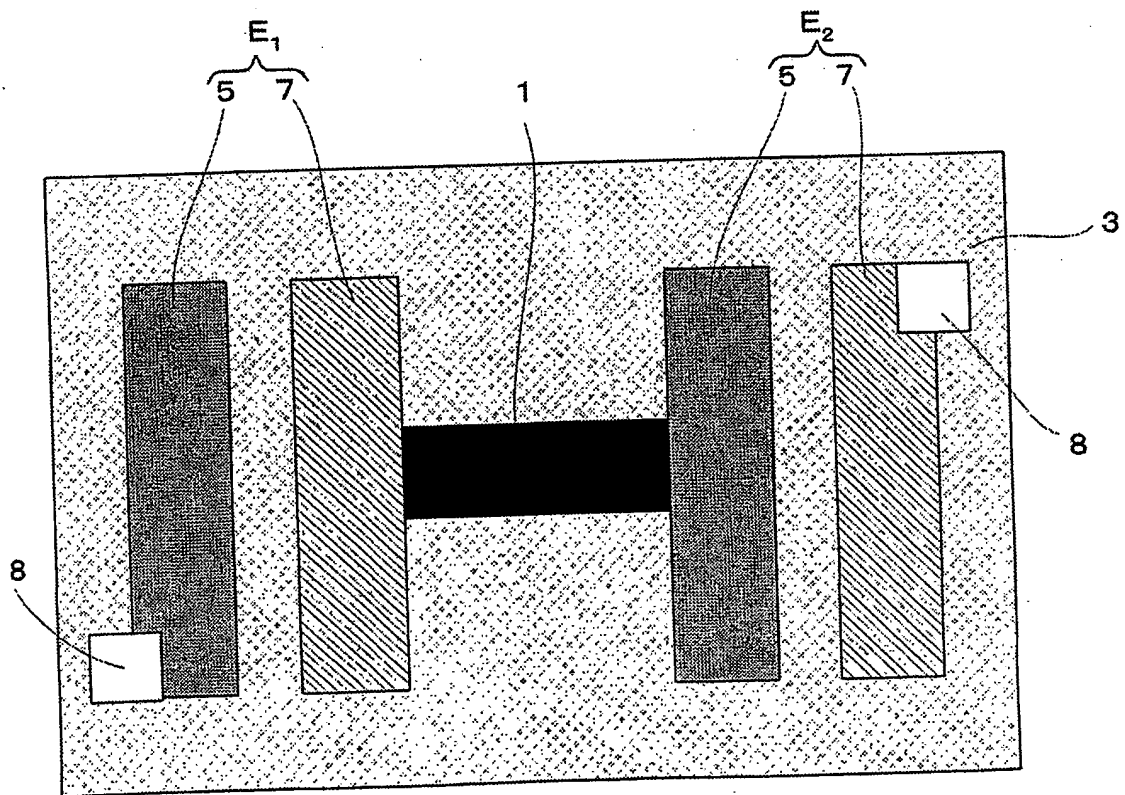
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い発電出力を得ることができる固体酸化物形燃料電池を提供する。

【解決手段】 電解質 3 と、この電解質 3 の一方面に配置され、燃料極 5 と空気極 7 とを有する複数の電極体と、隣接する電極体間で、一方の電極体の燃料極 5 と他方の電極体の空気極 7 とを接続するインターコネクター 1 とを備え、上記電解質 3 は、インターコネクター 1 を介して隣接する電極体の間で分断されている。

【選択図】 図 1

特願2003-271191

出願人履歴情報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名

1990年 8月27日
新規登録
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

25. 6. 2004

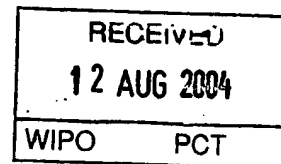
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月26日

出願番号
Application Number:
[ST. 10/C]: 特願2003-182618
[JP2003-182618]

出願人
Applicant(s): 大日本印刷株式会社

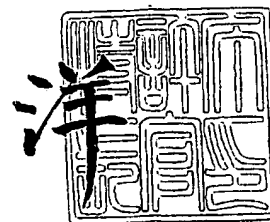


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3066983

【書類名】 特許願
【整理番号】 2822003JP
【提出日】 平成15年 6月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 8/02
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
 【氏名】 芳片 邦聡
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
 【氏名】 三上 豪一
【特許出願人】
 【識別番号】 000002897
 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100065215
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三枝 英二
 【電話番号】 06-6203-0941
【選任した代理人】
 【識別番号】 100076510
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 掛樋 悠路
【選任した代理人】
 【識別番号】 100086427
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 舘 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0214421

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板と、

当該基板の一方面に配置される電解質と、

当該電解質の同一面上に所定間隔をおいて配置される燃料極及び空気極とを備えている固体酸化物形燃料電池。

【請求項 2】 前記基板の他方面に配置される電解質と、

当該電解質の同一平面上に配置される燃料極及び空気極とをさらに備えている請求項 1 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 3】 前記電解質の同一面上に配置される一対の燃料極及び空気極を単電池セルとし、当該単電池セルが前記電解質上に複数配置されている請求項 1 または 2 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 4】 前記複数の単電池セルの少なくとも一部は、インターコネクターを介して直列に接続されている請求項 3 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 5】 前記複数の単電池セルの少なくとも一部は、インターコネクターを介して並列に接続されている請求項 3 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 6】 前記基板が、セラミックス系材料からなる請求項 1 から 5 のいずれかに記載の固体酸化物形燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解質を用いた固体酸化物形燃料電池（SOFC）に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、固体酸化物形燃料電池のセルデザインとして、平板型（スタック型）、円筒型（チューブ型）などが提案されている。

【0003】

平板型セルは、板状の電解質の表面及び裏面に燃料極及び空気極をそれぞれ配

置したものであり、こうして形成されたセルはインターコネクター（セパレーター）を介して複数個積層された状態で使用される。インターコネクター（セパレーター）は単セルを直列或いは並列に接続するとともに、各セルに供給される燃料ガスと空気とを完全に分離する役割を果たしている。また、各セルとセパレーターとの間にはガスシールが施されている（例えば、特許文献1）。しかしながら、この平板型セルでは、セルに対して圧力をかけてガスシールを施すため、セルが振動や熱サイクルなどに対して脆弱であるなどの欠点があり、実用化に大きな課題を有している。

【0004】

一方、円筒型セルは、円筒形の電解質の外周面及び内周面に燃料極及び空気極をそれぞれ配置したものであり、円筒縦縞型、円筒横縞型などが提案されている（例えば、特許文献2）。円筒型セルは、ガスシール性に優れるという利点を有する一方、平板型セルに比べて構造が複雑であるため、製造プロセスが複雑になり、製造コストが高くなるという欠点がある。

【0005】

また、平板型セル及び円筒型セルのいずれも、性能を向上させるためには電解質の薄膜化が要求され、電解質材料のオーミックな抵抗の低減が必要となるが、電解質が薄すぎると脆弱化してしまい、耐振性や耐久性が低下するという問題があった。

【0006】

このため、上述した平板型、円筒型に代わる燃料電池として、燃料極及び空気極を、固体電解質からなる基板の同一面上に配置し、燃料および空気の混合ガスを供給することにより発電が可能な非隔膜式固体酸化物形燃料電池が提案されている（例えば、特許文献3）。この燃料電池によれば、燃料ガスと空気とを分離する必要がないため、セパレーター及びガスシールが不要となり、構造及び製造工程の大幅な簡略化を図ることができる。

【0007】

また、この非隔膜式固体酸化物形燃料電池では、燃料極と空気極とが固体電解質の同一面上に近接して形成され、酸素イオンの伝導が固体電解質の表層付近で

起こるため、平板型や円筒型のように電解質の厚みが電池の性能に直接影響することはない。したがって、電池の性能を維持したまま電解質の厚みを増すことができ、これによって脆弱性を改善することが可能となる。

【0008】

【特許文献1】

特開平5-3045号公報(第1頁、第6図)

【0009】

【特許文献2】

特開平5-94830号公報(第1頁、第1図)

【0010】

【特許文献3】

特開平8-264195号公報(第2-3頁、第1図)

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように、従来の固体酸化物形燃料電池では、電解質の厚みを増すことで脆弱性を改善している。ところが、電池反応に寄与するのは主として電解質の表層付近であることから、このように電解質の厚みを増したとしても電池としての性能が向上するわけではなく、電解質の厚みを増すことでかえって製造コストが高くなるという問題がある。

【0012】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、脆弱性を改善できるとともに、低コスト化を図ることができ、しかも高い発電出力を得ることができる固体酸化物形燃料電池を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る固体酸化物形燃料電池は、上記目的を達成するためになされたものであり、基板と、当該基板の一方面に配置される電解質と、当該電解質の同一面上に所定間隔をおいて配置される燃料極及び空気極とを備えている。

【0014】

このような構成の燃料電池では、電池反応に寄与する部分が電解質の表層付近のみであり、その他の部分は電池反応に寄与していない。そのため、電解質を薄膜化することができ、これによって製造コストを低減することができる。このとき、電解質は基板上に支持されているため、電解質を薄膜化しても振動や熱サイクルに対する高い耐久性を維持することができる。

【0015】

上記燃料電池では、基板の一方面に電解質、燃料極及び空気極が設けられているが、基板の他方面にも同様の構成、つまり電解質と、この電解質の同一平面上に燃料極及び空気極とを配置するようにすることもできる。こうすることで、同一基板上に多数の燃料極及び空気極を形成できるため、燃料電池をコンパクトにしたままで、高い発電出力を得ることができる。

【0016】

上記燃料電池において、前記電解質の同一面上に配置される一対の燃料極及び空気極を単電池セルとし、当該単電池セルを複数配置することもできる。これにより、多電池セルを構成することができ、高い発電出力を得ることができる。

【0017】

このとき、複数の単電池セルの少なくとも一部をインターコネクターを介して直列に接続することができる。また、その一部を並列に接続することもできる。或いは、複数の単電池セルを直列及び並列が混在した状態で接続することもできる。

【0018】

また、基板は、耐熱性の観点から、セラミックス系材料で構成することが好ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る固体酸化物形燃料電池の一実施形態について図面を参照しつつ説明する。図1は本実施形態に係る燃料電池の一部断面図であり、図2はこの燃料電池の概略平面図である。

【0020】

図1及び図2に示すように、この燃料電池は、シート状の基板1と、その一方面上に積層された電解質3とを備えており、電解質3上の同一面には一対の燃料極5と空気極7とからなる単電池セルCが複数個配置されている。各単電池セルCにおける燃料極5及び空気極7は帯状に形成され、所定間隔をおいて配置されている。このとき、燃料極5と空気極7との間の間隔は、例えば $1\sim 1000\mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $1\sim 200\mu\text{m}$ とすることがさらに好ましい。

【0021】

電解質3上には、上述のように複数の単電池セルCが形成されており、これらはインターコネクター9を介して直列に接続されている。すなわち、各単電池セルCにおける空気極7と、これに隣接する単電池セルCの燃料極5とがインターコネクター9によって接続されている。

【0022】

基板1は、電解質3との密着性に優れ、且つ、 100°C 以上の耐熱性に優れた材料で形成されることが好ましい。具体的には、SUS、またはアルミナ系材料、シリカ系材料、チタン系材料等のセラミックス系材料を好ましく用いることができる。なお、基板1の厚みは、 $50\mu\text{m}$ 以上にすることが好ましい。

【0023】

電解質3の材料としては、固体酸化物形燃料電池の電解質として公知のものを使用することができ、例えば $(\text{Ce}, \text{Sm})\text{O}_3$ 、 $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_3$ 、スカンジウム安定化ジルコニア(S c S Z)、イットリア安定化ジルコニア(Y S Z)などのセラミックス系材料を用いることができる。

【0024】

燃料極5及び空気極7は、セラミックス粉末材料により形成することができる。このとき用いられる粉末の粒径は、通常 $10\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$ であり、好ましくは $100\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ である。

【0025】

燃料極5を形成するセラミックス粉末材料としては、例えば、ニッケルと酸素イオン伝導性材料の混合物を用いることができる。このとき用いられる酸素イオ

ン伝導性材料としては、例えば $(Ce, Sm)O_3$, $(Ce, Gd)O_3$ などのセリア系、 $(La, Sr)(Ga, Mg)O_3$ などのランタンガレド系、スカンジウム安定化ジルコニア ($ScSZ$) やイットリア安定化ジルコニア (YSZ) などのジルコニア系などの酸素イオン伝導性セラミックス材料を挙げることができ、このようなセラミックス材料と、ニッケルとの混合物で燃料極5を形成することが好ましい。このうち、ニッケル-セリア系酸化物のサーメットで燃料極5を形成することが特に好ましい。なお、酸素イオン伝導性セラミックス材料とニッケルとの混合形態は、物理的な混合形態であってもよいし、ニッケルへの粉末修飾などの形態であってもよい。また、上述したセラミックス材料は、1種を単独で、或いは2種以上を混合して使用することができる。

【0026】

空気極7を形成するセラミックス粉末材料としては、例えば、ペロブスカイト型金属酸化物を使用することができる。具体的には $(Sm, Sr)CoO_3$, $(La, Sr)MnO_3$, $(La, Sr)CoO_3$, $(La, Sr)(Fe, Co)O_3$, $(La, Sr)(Fe, Co, Ni)O_3$ などを挙げることができ、好ましくは $(Sm, Sr)CoO_3$ である。これらセラミックス粉末は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を混合して使用することもできる。

【0027】

また、インターコネクター9は、Pt, Au, SUS, 又は $La(Cr, Mg)O_3$, $(La, Ca)CrO_3$, $(La, Sr)CrO_3$ などのクロム系材料によって形成することができ、これらのうちの1種を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

【0028】

上記電解質3、燃料極5、及び空気極7は、上述した材料を主成分として、さらにワニス、感光性高分子、有機溶媒などが適量加えられることにより形成される。そして、これら空気極3、燃料極5、及び電解質7の膜厚は焼結後に $1\mu m \sim 500\mu m$ となるように形成するが、 $10\mu m \sim 100\mu m$ とすることが好ましい。また、インターコネクター9に対しても、上記と同様の添加物を加えることにより形成される。

【0029】

上記のように構成された燃料電池は、次のように発電が行われる。まず、単電池セルCが形成された基板1の一方向上に、メタンやエタンなどの炭化水素からなる燃料ガスと空気との混合ガスを高温の状態（例えば、400～1000℃）で供給する。これにより、燃料極5と空気極7との間の電解質3の表層付近で、イオン伝導が起こって発電が行われる。

【0030】

このように本実施形態に係る燃料電池では、電解質3の表層付近以外の部分が電池反応に寄与していないことから、電解質3を薄膜化することができ、製造コストを低減することができる。このとき、電解質3は基板1上に支持されているため、電解質3を薄膜化しても振動や熱サイクルに対する高い耐久性を維持することができる。

【0031】

また、複数の単電池セルC間を上記のようにインターコネクター9で直列に接続することで、多電池セルとすることができ、これによって高電圧の取り出しが可能となる。

【0032】

次に、上述した燃料電池の製造方法の一例を、図3を参照しつつ説明する。まず、上述した電解質3、燃料極5、及び空気極7用の粉末材料を主成分として、これらそれぞれにワニス、感光性高分子、有機溶媒などを適量加えて混練し、電解質ペースト、燃料極ペースト、空気極ペーストをそれぞれ作成する。各ペーストの粘度は、次に説明するスクリーン印刷に適合するように $10^3 \sim 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度であることが好ましい。同様に、インターコネクター用ペーストも、上述した粉末材料にワニス等の添加物を加えて作成しておく。このペーストの粘度は上述したものと同一である。

【0033】

次に、基板1上にスクリーン印刷法によって電解質ペーストを塗布した後、所定の時間及び温度で乾燥を行うことにより、電解質3を形成する（図3（a））。続いて、燃料極ペーストをスクリーン印刷法により電解質上の複数個所に帯状

に塗布した後、所定の時間及び温度で乾燥・焼結し、複数の燃料極 5 を形成する（図 3（b））。これに続いて、各燃料極 5 と対向する位置それぞれに、空気極ペーストをスクリーン印刷法によって塗布し、所定時間及び温度で乾燥・焼結することにより、複数の単電池セル C を形成する（図 3（c））。最後に、複数の単電池セル C を直列に接続するように、単電池セル C 間にインターコネクター用ペーストをスクリーン印刷法によって線状に塗布し、インターコネクター 9 を形成する（図 3（d））。

【0034】

以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない限りにおいて種々の変更が可能である。例えば、上記実施形態では、基板 3 の一方面にのみ電解質 3、燃料極 5、及び空気極 7 を形成しているが、基板 3 の他方面にこれらを形成してもよい。このときの製造方法としては、例えば基板 3 の一方面に電解質 3、燃料極 5、及び空気極 7 を形成する各工程において、基板 3 の他方面にも電解質、燃料極、及び空気極をそれぞれ同様に形成し、基板 3 の両面に同じ形態の電池を形成する。こうすることで、燃料電池をコンパクトにしたままで、高い発電出力を得ることができる。

【0035】

また、上記説明では、複数の単電池セル C をインターコネクター 9 によって直列に接続しているが、並列に接続することもできる。例えば、図 4（a）に示すように、2 個の単電池セル C の燃料極 5 同士、及び空気極 7 同士をインターコネクター 9 によって接続することができ、これによって高電流の取り出しが可能となる。或いは、図 4（b）に示すように、直列接続と並列接続とを混在させることができる。このような組み合わせにより、高電圧且つ高電流を取り出すことが可能となる。なお、複数の単電池セル C を用いず、1 個の単電池セル C で燃料電池を構成することができるのは勿論である。

【0036】

また、上述した製造方法においては、各ペーストの塗布にスクリーン印刷法を用いているが、これに限定されるものではなく、リソグラフィ法、ロールコート法、グラビアロールコート法、デイスペンサーコート法、その他一般的な印刷

法を用いることができ、印刷後の後工程として、静水圧プレス、油圧プレス、その他一般的なプレス工程を用いることもできる。

【0037】

【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。

【0038】

実施例として図5に示す固体酸化物形燃料電池を作成する。図5(a)は実施例に係る燃料電池の平面図、図5(b)はその断面図である。電解質材料としてGDC[(Ga, Sm)O₃]粉末(0.1~10μm、平均粒径3μm)を使用し、セルローズ系ワニスを混合し、電解質ペーストを作製した。電解質ペーストの粘度はスクリーン印刷法に適した5×10⁵mPa・sとした。また、燃料極材料として、酸化ニッケル(NiO)粉末(粒径0.01~1μm、平均粒径0.1μm)と、SDC[(Ce, Sm)O₃]粉末(粒径1~10μm、平均粒径5μm)とを重量比で7:3となるように混合した後、セルローズ系ワニスを混合し、燃料極ペーストを作製した。燃料極ペーストの粘度はスクリーン印刷法に適した5×10⁵mPa・sとした。また、空気極材料として、SSC[(Sm, Sr)CoO₃]粉末(0.1~10μm、平均粒径3μm)を使用し、セルローズ系ワニスを混合して空気極ペーストを作製した。空気極ペーストの粘度も同様に、スクリーン印刷法に適した5×10⁵mPa・sとした。基板1には、厚みが1mmで10mm角のアルミナ系基板を使用した。

【0039】

次に、基板1上に上述した電解質ペーストをスクリーン印刷法によって10mm角の大きさに、塗布厚み30μmになるように塗布した後、130℃で15分間乾燥し電解質3を形成した。そして、燃料極ペーストをスクリーン印刷法によって幅500μm、長さ7mm、塗布厚み30μmとなるように塗布した。そして、130℃で15分間乾燥した後、1450℃で1時間焼結し燃料極5を形成した。続いて、上記電解質3の同一面上に、空気極ペーストをスクリーン印刷法によって塗布した。このとき、空気極ペーストが、幅500μm、長さ7mm、塗布厚み30μm、燃料極との間隔500μmとなるように塗布した。そして、

燃料極と同様に、130℃で15分間乾燥した後、1200℃で1時間焼結し空気極7を形成した。以上の工程によって1個の単電池セルを備えた固体酸化物形燃料電池を製造した。

【0040】

また、この実施例と対比する比較例を次のように製造した。この比較例では、10mm角、厚み1mmの電解質を準備し、これを基板として用いた。そして、この電解質上に、実施例と同様の寸法の燃料極及び空気極を、同様の方法で形成した。

【0041】

こうして製造された実施例及び比較例に対して、次のような評価実験を行った。すなわち、メタンと酸素との混合ガスを800℃で導入し、 $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{CO}$ の反応を起こさせることで、燃料極5である酸化ニッケルを還元処理し、電流-電圧特性の評価を行った。なお、還元処理を行うには、上記混合ガスの代わりに水素ガスを導入してもよい。

【0042】

その結果、最高出力密度は、比較例で150mW/cm²であるのに対し、実施例では145mW/cm²を得ることができた。すなわち、実施例では電解質の厚みが比較例の約1/3となっても、ほぼ同等の性能が得られることが確認された。

【0043】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明の燃料電池によれば、脆弱性を改善できるとともに、低コスト化を図ることができ、しかも高い発電出力を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る固体酸化物形燃料電池の一実施形態の一部拡大断面図である。

【図2】

図1に示す燃料電池の概略平面図である。

【図 3】

図 1 に示す燃料電池の製造方法の一例を示す図である。

【図 4】

図 2 に示す燃料電池の他の例を示す平面図である。

【図 5】

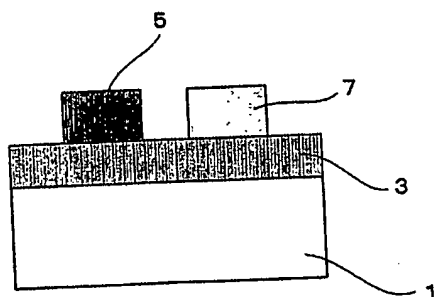
実施例に係る燃料電池の平面図である。

【符号の説明】

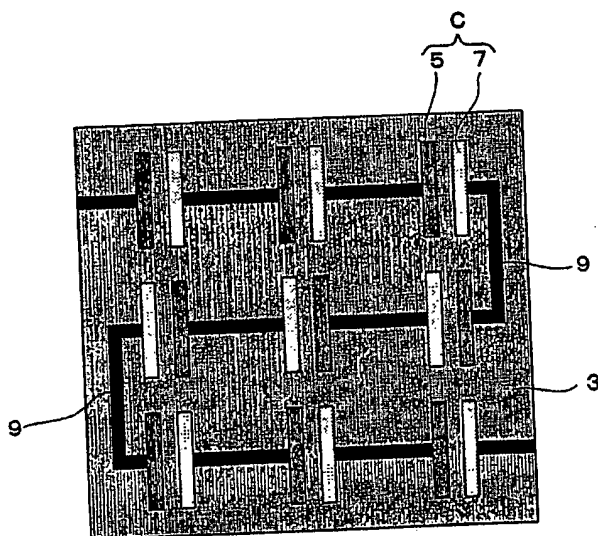
- 1 基板
- 3 燃料極
- 5 空気極
- 9 インターコネクター

【書類名】 図面

【図1】

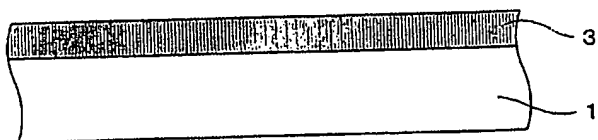


【図2】

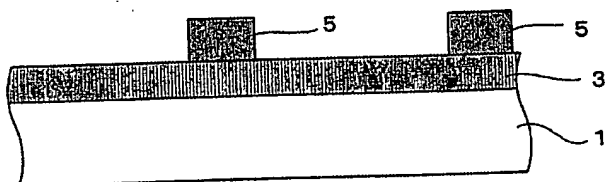


【図 3】

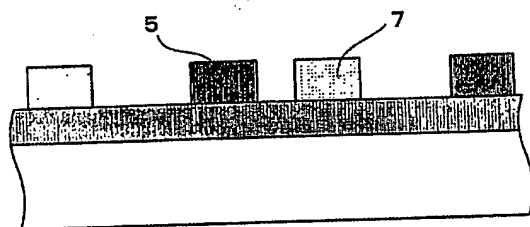
(a)



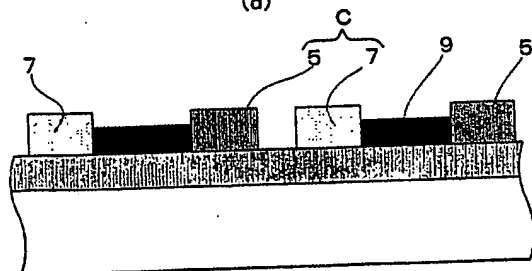
(b)



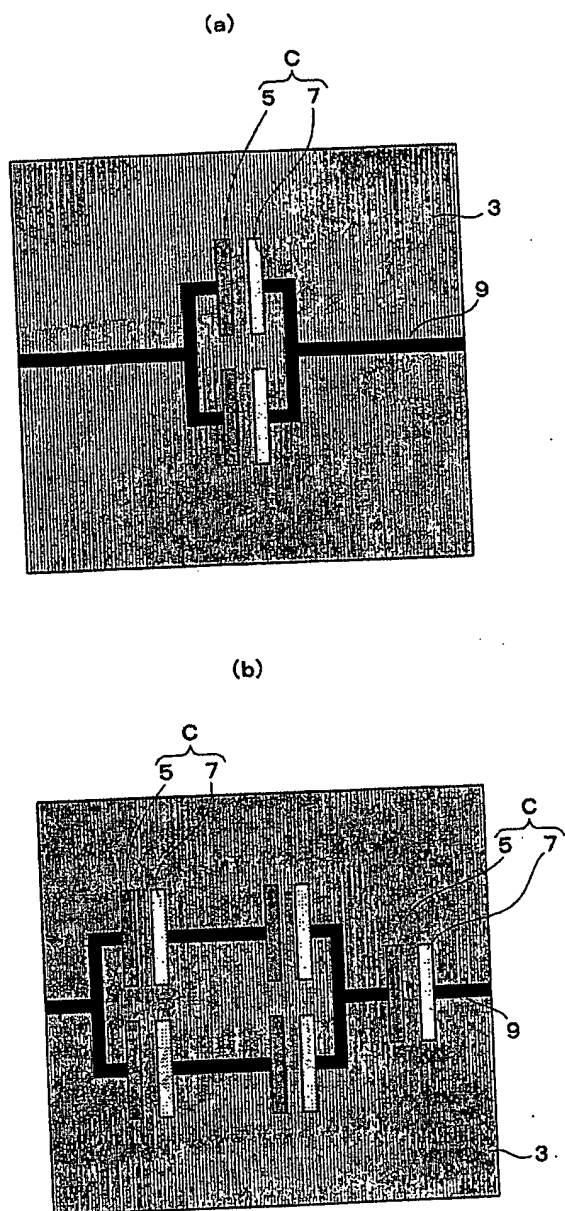
(c)



(d)

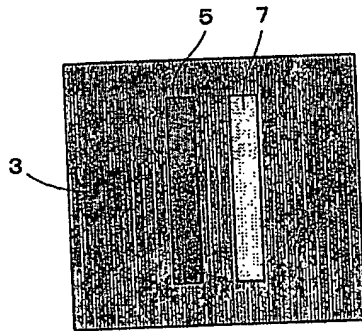


【図 4】

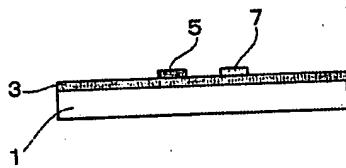


【図5】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 脆弱性を改善できるとともに、低コスト化を図ることができ、しかも高い発電出力を得ることができる固形酸化物形燃料電池を提供する。

【解決手段】 この固体酸化物形燃料電池は、基板 1 と、この基板 1 の一方面に配置される電解質 3 と、電解質 3 の同一面上に所定間隔をおいて配置される燃料極 5 及び空気極 7 とを備えている。この構成によれば、電解質 3 の表層付近以外の部分が電池反応に寄与していないことから、電解質 3 を薄膜化することができ、製造コストを低減することができる。このとき、電解質 3 は基板 1 上に支持されているため、電解質 3 を薄膜化しても振動や熱サイクルに対する高い耐久性を維持することができる。

【選択図】 図 1

特願 2003-182618

出願人履歴情報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名

1990年 8月27日
新規登録
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社